Übungsbeispiele für die Elektrolytische Darstellung chemischer Präparate

Von
Dr. Karl Elbs

Wilhelm Knapp, Halle a. S.

11/202.

4.–

Übungsbeispiele

für die

Elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.

Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker.

Von

Dr. Karl Elbs,
o. Professor und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chemie an der Universität Giessen.

Mit 8 Abbildungen im Text.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Vorwort.

Für die Ausbildung der Studierenden im präparativen Arbeiten auf rein chemischem Gebiete steht eine grosse Auswahl von Werken zur Verfügung.

In den verschiedenen neuen Anleitungen für das elektrochemische Praktikum findet sich zwar die physikalische Seite der Ausbildung des Elektrochemikers eingehend behandelt, der chemisch-präparativen Seite dagegen ist gewöhnlich wenig Raum gewidmet. Die Bedeutung dieser Richtung ist aber jetzt schon gross genug, dass es mir nicht überflüssig erscheint, eine kleine Sammlung von Übungsbeispielen herauszugeben, welche ausschliesslich eine Auswahl dessen enthält, was für die Praktikanten des Giessener elektrochemischen Laboratoriums zur Einführung in den chemisch-präparativen Teil der Elektrochemie dient. Vorausgesetzt ist dabei, dass die Betreffenden anorganisch und organisch präparativ gearbeitet und im physikalischen Praktikum sich die erforderlichen Kenntnisse erworben haben, also mit den Gesetzen des elektrischen Stromes sowie mit elektrischen Messinstrumenten und Messmethoden vertraut sind, und schliesslich grundlegende elektrochemische Übungen, wie die Feststellung der Kapazität eines Akkumulators, seines Nutzeffektes in Ampère-

stunden und Wattstunden, die Ermittelung des Einflusses von Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten bei einfachen Elektrolysen und dergl. mit Erfolg durchgemacht haben.

Vorschläge und Wünsche von Fachgenossen werde ich im Interesse der Vervollkommnung der vorliegenden Schrift stets mit Dank entgegennehmen.

Giessen, im Herbst 1901.

K. Elbs.

Inhaltsübersicht.

Litteraturangaben.

Die den einzelnen Kapiteln vorangestellten Litteraturnachweise sind zwar nicht spärlich, aber, um bei vielbearbeiteten Gebieten durch Überfülle Verwirrung zu vermeiden, oft nicht vollständig, sondern ausgewählt.

Solche Veröffentlichungen, welche für die Zwecke der vorliegenden Schrift besonders in Betracht kommen, sind durch einen * gekennzeichnet.

Für eine eingehende Orientierung empfiehlt sich auf alle Fälle die Benutzung des Jahrbuches der Elektrochemie (Jahrgang 1 bis 7 [1895 bis 1901] berichtet über die Fortschritte der Jahre 1894 bis 1900).

In den Litteraturangaben bedeutet:

A. = Liebigs Annalen der Chemie,
B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
C. = Chemisches Centralblatt.
Compt. rend. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Ch.-Ztg. = Chemiker-Zeitung.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
Z. ang. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Elch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie

Abkürzungen im Text.

Afl.: Anodenflüssigkeit.
Kfl.: Kathodenflüssigkeit.
An.: Anode.
Kth.: Kathode.
D_A: Stromdichte an der Anode.
D_K: Stromdichte an der Kathode.
J_A: Stromstärke in A.

Allgemeiner Teil.

1. Stromquellen und Leitungen.

Als Stromquellen für präparative Arbeiten im Laboratorium kommen nur Akkumulatoren in Betracht. Zur Ausführung der im speziellen Teil dieser Schrift beschriebenen Versuche sind Spannungen über 18 V. nie erforderlich, und folglich reichen neun Zellen mit einer Spannung von $2 \times 9 = 18$ V. für alle Fälle aus, den meisten Anforderungen wird schon durch eine Batterie von fünf Zellen genügt. Die Versuche lassen sich zwar sämtlich mit Strömen von 1 bis 2 A. anstellen, um aber rasch und in etwas grösserem Massstabe arbeiten zu können, ist es bequem, Ströme bis zu 25 A. zur Verfügung zu haben. Nach dieser Anforderung ist die Grösse der Sammlerzellen zu bemessen.

Zweckmässigerweise führen von der auf Spannung geschalteten Sammlerbatterie mehrere Abzweigungen zu den Arbeitsstellen, so dass verschiedene Spannungen in sinngemässer Abstufung zur Verfügung stehen. So gewährt beispielsweise eine vierdrähtige Leitung von einer neunzelligen Batterie an den vier Klemmen der Zapfstellen Spannungen von 4 V., 6 V., 8 V., 10 V., 14 V. und 18 V., wie es die Fig. 1 veranschaulicht, eine dreidrähtige Leitung von einer fünfzelligen Batterie Spannungen von 4 V., 6 V. und 10 V.

Im Besitze einer solchen Einrichtung kann man sich mit Hilfe eines geringen Regulierwiderstandes den Anforderungen

der Versuche anpassen, ja sogar häufig ganz ohne Regulierwiderstand arbeiten.

Die Zuleitungen müssen reichlich bemessen sein, um keinen allzugrossen Spannungsverlust in der Leitung zu erleiden; auf 1 qmm Kupferquerschnitt sind nicht mehr als 2 A. zu rechnen. Um die Apparate beweglich zu erhalten, empfehlen sich für die Stromzufuhr von den Zapfstellen zu den Apparaten statt

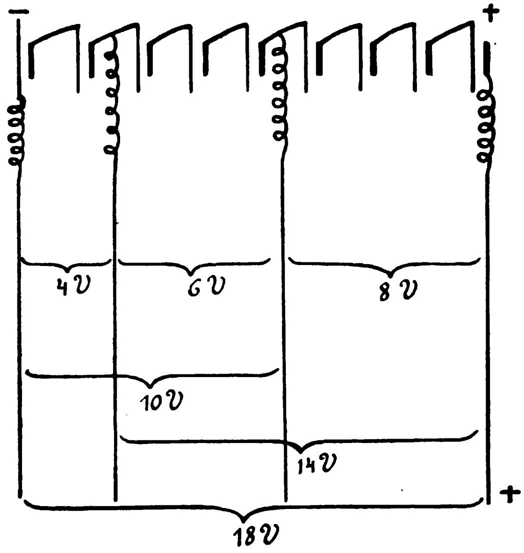


Fig. 1.

Kupferdrähten die bekannten Leitungsschnüre für Stromstärken bis zu 3 A., für höhere Beanspruchung gut übersponnene, dünne Kupferseile, die man jetzt überall im Handel findet. An beide Enden derselben lötet man mit Zinnlot kurze, dicke Kupferdrahtstücke, des bequemeren Einsteckens in die Klemme sowie der Haltbarkeit wegen. Blanke Leitungen an den Apparaten sind wegen der Gefahr des Kurzschlusses unstatthaft.

Wenn die festliegenden Hauptleitungen mit Sicherungen versehen sind, wie dies ja überall den gesetzlichen Vorschriften

entsprechend der Fall sein wird, so sind besondere Sicherungen für den einzelnen Versuch überflüssig.

Auf besondere Unterbrecher, Ausschalter und Umschalter kann man bei der Mehrzahl der Versuche verzichten; Auslösen und Einklemmen eines Leitungsdrahtes in eine Klemmschraube erfüllt den Zweck ausreichend.

Die Klemmschrauben sollen gross, kräftig und mit weiten Bohrungen versehen sein; selbstverständlich müssen sie, wenn auch nicht gerade spiegelblank, so doch rein gehalten werden. Man erreicht dies leicht dadurch, dass man sie gelegentlich unter einem Wasserstrahl abbürstet, trocknet und dann in eine Schale mit Paraffinöl legt; das anhängende Paraffinöl schützt sehr gut gegen chemische Angriffe, ohne den Übergangswiderstand für den Strom merklich zu erhöhen.

Einige dreifache Klemmen sind notwendig; wenn man beispielsweise die Badspannung messen will, so trägt Anode und Kathode je eine dreifache Klemme, deren eine Bohrung die Zuleitung von der Elektrode, die andere die Hauptstromleitung und die dritte die Leitung zum Voltmeter aufnimmt.

Sollte man im Zweifel sein, welches die + oder — Leitung ist, so braucht man die Enden der beiden Leitungen nur auf ein angefeuchtetes Stückchen Polreagenzpapier anzudrücken[1]; der — Pol erzeugt einen purpurroten Fleck.

2. Widerstände.

Zur Regulierung der Stromstärke verwendet man Widerstände aus Nickelindraht (oder Rheotandraht) von 1,50 bis

1) Herstellung von Polreagenzpapier: Eine halbgesättigte, wässerige Kochsalzlösung wird mit einer sehr kleinen, in reichlich Alkohol gelösten Menge Phenolphtaleïn versetzt und mit der gut durchgerührten Mischung Filtrierpapier getränkt und getrocknet. Auf einem angefeuchteten und mit den Poldrähten berührten Stück kennzeichnet sich der — Pol durch Rotfärbung, bedingt durch Bildung von Phenolphtaleïnnatrium infolge alkalischer Reaktion.

1,75 mm Durchmesser, welche eine Belastung von 20 bis 25 A. ertragen, wie beistehende Tabelle ersehen lässt.

Nickelindraht.

Durchmesser in mm	Querschnitt in qmm	Widerstand in Ω auf 1 m Länge	Zulässige Belastung in A.
0,5	0,196	2,00	4
1,0	0,785	0,51	10
1,5	1,767	0,23	23
2,0	3,141	0,13	39

Stehen Zapfstellen mit zweckmässig abgestuften Spannungen zur Verfügung, so braucht man nur 0,5 bis 1 Ω Gesamtwiderstand des Regulators, also im ganzen 3 bis 5 m solchen Drahtes. Die gewöhnliche Form der Kurbelrheostaten erlaubt nur eine ruckweise Änderung des Widerstandes und somit der Stromstärke, ein Übelstand, der freilich bei den meisten präparativen Arbeiten nicht stört, während Widerstände mit Gleitkontakt eine stetige Änderung des Widerstandes und damit eine Einstellung der Stromstärke auf einen ganz bestimmten Wert gestatten, also in allen Fällen verwendbar sind.

Sehr oft ist überhaupt die Einschaltung eines Regulierwiderstandes überflüssig, wenn man über abgestufte Spannungen verfügt; man hat nur nötig, sobald die Stromstärke unter das zulässige Mass sinkt, die nächst höhere, wenn sie zu hoch ansteigt, die nächst niedere Spannung einzuschalten, ein durchaus zweckmässiges Verfahren, dessen Anwendung das Beispiel Nr. 22 zeigt.

Regulierwiderstände bleiben trotz der Laboratoriumsluft dauernd in gutem Zustande, wenn man sie öfters mit einem von Paraffinöl durchtränkten Lappen abwischt. Flüssigkeitswiderstände sind für präparative Arbeiten entbehrlich.

3. Messapparate und Messungen.

Bei der elektrolytischen Darstellung chemischer Präparate hat man Veranlassung, folgende Grössen zu messen:

1. Die Stromstärke mittels eines Amperemeters oder Voltameters.
2. Die Elektrizitätsmenge (Strommenge) mittels eines Amperestundenzählers.
3. Die Badspannung und die Polarisation mittels eines Voltmeters.

1. Für die Messung der Stromstärke sind die kleinen Formen der gewöhnlichen technischen Amperemeter gerade recht. Man wird sich hüten, Präzisionsinstrumente den schädlichen Einwirkungen des chemischen Laboratoriums auszusetzen, und sie nur dazu verwenden, von Zeit zu Zeit die billigen Gebrauchsinstrumente mit ihnen zu vergleichen und festzustellen, um welchen Betrag diese falsch zeigen, so dass man die nötigen Korrekturen der Beobachtungen anbringen kann. Mangelhafte Dämpfung stört wenig, weil meistens für die Einstellung des Zeigers Zeit genug vorhanden ist. Wichtiger erscheint die Forderung eines geringen Widerstandes, damit nicht das während der ganzen Versuchsdauer in den Hauptstrom eingeschaltete Amperemeter einen beträchtlichen Spannungsabfall verschuldet und sich bei innerhalb seines Messbereiches liegenden Stromstärken unzulässig hoch erwärmt.

Knallgasvoltameter und Kupfervoltameter wird man als Stromstärkemesser nur in besonderen Fällen verwenden, beispielsweise das erstere bei elektrolytischen Reduktionsversuchen, wobei das Volum des Gases aus dem Voltameter und das Volum des aus dem Versuchsapparat austretenden Gases jederzeit augenfällig vergleichbar ist und sofort über den Gang der Reaktion Aufschluss giebt.

Als Knallgasvoltameter kommt nur das alkalische nach Oettel in Betracht; es beruht auf der Elektrolyse chlorfreier, etwa 15 prozentiger Natronlauge zwischen Nickelelektroden. Ein Glascylinder nimmt zwei cylindrisch gebogene, konzentrisch eingesetzte Nickelbleche und die Natronlauge auf; ein Gummistopfen dient als Verschluss und lässt zwei dicke Nickeldrähte

als Stromzuleitung und ein Glasrohr als Gasableitung luftdicht durchtreten; am besten werden die Nickeldrähte an die Bleche angenietet.

Das von Bredig und Hahn[1]) angegebene Amperemanometer lässt sich als Oettelsches Voltameter verwenden, wenn man an Stelle der Kapillare *f* (Fig. 2) ein Gasableitungsrohr einsetzt. Aus den Beobachtungen berechnet sich die mittels des Knallgasvoltameters gemessene mittlere Stromstärke nach der Formel:

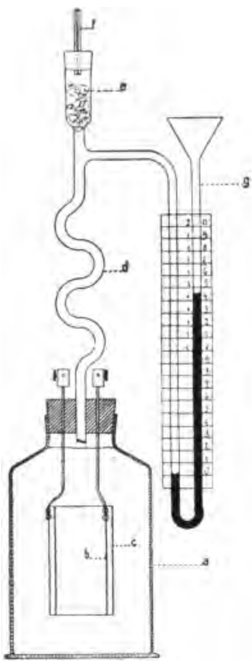


Fig. 2.

$$I_A = \frac{v\,(b-12)}{760\,(1+0{,}00366\,t)\times 10{,}44\,z}$$

wobei I_A die Stromstärke in A., v das aufgefangene Gasvolum, b den Barometerstand in Millimeter Quecksilber, t die Temperatur in Grad C. und z die Auffangzeit in Minuten bedeutet.

Im Kupfervoltameter wird angesäuerte Kupfervitriol-Lösung zwischen Kupferplatten elektrolysiert. Man benutzt drei rechteckige, oben beiderseits mit langen Nasen versehene und mindestens 3 mm dicke Kupferbleche, welche man in ein rechteckiges Glasgefäss parallel so einhängt, dass die Nasen, welche zugleich die Stromzuleitung übernehmen, auf dem Rande des Gefässes aufliegen; durch dazwischengeschobene Glasstäbe verhindert man einen Kurzschluss. Die mittlere Platte arbeitet als Kathode, die beiden äusseren als Anoden. Selbstverständlich nimmt man bei späteren Versuchen je eine der Anoden als Kathode, damit nicht die eine Platte immer dicker, die andere immer dünner wird. Der Abstand der Bleche vom Boden des Gefässes muss mindestens 5 cm

1) Z. Elch. 7, 259.

betragen. Als Elektrolyt empfiehlt sich folgende, von Oettel[1]) angegebene Lösung:

150 g Kupfervitriol,
50 g Schwefelsäure,
50 g Alkohol,
1000 g Wasser,

Für länger dauernde Versuche genügt ein gelegentliches Durchrühren mit einem Glasstabe nicht, sondern man muss ununterbrochen für eine gute Mischung des Elektrolyten sorgen, etwa durch Einleitung eines mässigen Wasserstoffstromes. Nach Abschluss eines Versuches wird die Kathode herausgezogen, erst mit Wasser, dann mit Alkohol abgespült und über einer Flamme rasch getrocknet. Für die Wägung ist keine feine analytische Wage erforderlich. Die mittlere Stromstärke während des Versuches berechnet sich nach der Formel: $I_A = \frac{N}{0{,}0198\,z}$ worin I_A Stromstärke in A., z die Versuchsdauer in Minuten und N die niedergeschlagene Kupfermenge in Gramm bedeutet.

Die Messung darf übrigens nur durch Bestimmung der Gewichtszunahme der Kathode, nicht durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Anode erfolgen, da dieser schwankt.

Das Kupfervoltameter liefert bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen genaue Werte bei Stromdichten von 0,06 bis 1,5 A. auf 100 qcm wirksame Kathodenoberfläche und bleibt bei guter Bewegung des Elektrolyten auch noch bis zu 2,5 A. auf 100 qcm brauchbar. Die Kupferlösung ändert ihre Zusammensetzung wenig und kann oft benutzt werden.

2. Zur Messung der Elektrizitätsmenge (Strommenge), welche während eines Versuches das elektrolytische Bad durchflossen hat, eignet sich als Amperestundenzähler vorzüglich das soeben beschriebene Oettelsche Kupfervoltameter. Man hat:

$$M_{ASt} = \frac{N}{1{,}184},$$

---

1) Ch.-Ztg. **17**, 543 (1893).

wobei M_{ASt} die Elektrizitätsmenge in Amperestunden und N den Kupferniederschlag in Gramm bedeutet.

Bei Versuchen, die lange dauern oder nicht ununterbrochen beaufsichtigt werden, sowie bei solchen, die rasche, unregelmässige Stromschwankungen zeigen, wird man immer einen Amperestundenzähler in den Hauptstromkreis einschalten. In anderen Fällen wird man darauf verzichten, da man ja aus den Ablesungen der Stromstärken und der Zeit die Amperestunden leicht berechnen kann.

3. Die Messung der Badspannung und der Polarisation mittels eines Voltmeters stellt an ein derartiges Instrument Anforderungen, denen die billigsten Sorten von Voltmetern oft nicht genügen, weil ihr Widerstand zu klein und ihre Dämpfung zu unvollkommen ist.

Ein mit den Elektroden während des Stromdurchganges verbundenes Voltmeter giebt die Badspannung an; diese hängt ab von der Stromstärke, dem Widerstand des Bades und der Polarisation der Elektroden.

Da das Voltmeter bei dieser Messung im Nebenschluss liegt, so geht der Teil des vom Amperemeter gemessenen Gesamtstromes, welcher das Voltmeter durchfliesst, nicht durch das Bad; ist nun der Widerstand des Voltmeters klein, so ist dieser Zweigstrom stark, und man begeht einen merklichen Fehler, wenn man ihn bei der Angabe der Stromstärke und der Elektrizitätsmenge, welche das Bad betrieben hat, nicht in Abzug bringt. Es muss also das Voltmeter einen beträchtlichen Widerstand besitzen, mindestens 30 bis 40 Ω; selbstverständlich lässt man es nicht während der ganzen Versuchsdauer eingeschaltet, wie das Amperemeter, sondern man legt es nur zeitweise an die Klemmen der Elektroden behufs Ablesung der Badspannung.

Die Polarisation lässt sich mit ausreichender Genauigkeit dadurch messen, dass man, während das Voltmeter mit den Elektroden verbunden ist, den Betriebsstrom unterbricht. Das Voltmeter, welches zuvor die Badspannung angegeben hat, geht

zurück, bleibt eine Weile auf einem bestimmten Punkte stehen — dieser Punkt der Skala giebt die Polarisationsspannung an — und kehrt dann weiterhin mehr oder minder rasch auf den Nullpunkt zurück. Die Stoffe, welche als Belag der Elektroden die Polarisation bedingen, werden nach Massgabe des Faradayschen Gesetzes durch den Polarisationsstrom verbraucht; ferner zeigt das Voltmeter nicht unmittelbar die elektromotorische Kraft der Polarisation, das Elektrodenpotential, an, sondern die Klemmenspannung des Polarisationsstromes. Aus beiden Gründen ergiebt sich die Forderung, dass für diese Messung ein Voltmeter mit grossem Widerstande und guter Dämpfung verwendet werden muss; dann ist der Polarisationsstrom nur sehr schwach, man kann mit genügender Annäherung die abgelesene Klemmenspannung gleich der elektromotorischen Kraft der Polarisation setzen und bei guter Dämpfung Zeit finden, um diejenige Spannung, welche einige Augenblicke konstant bleibt, abzulesen.

Kennt man den Widerstand des Voltmeters, so kann man seine Angaben in V. unmittelbar in A. umrechnen, und notiert man jetzt in kurzen Abschnitten Zeit und Stromstärke, so vermag man aus der auf diese Weise beobachteten Polarisationsentladung manchmal wertvolle Schlüsse auf Art und Menge der polarisierenden Stoffe zu ziehen.

Während die Badspannung und meist auch die Polarisation leicht zu bestimmen sind, erfordert die Feststellung der Einzelpotentiale von Anode und Kathode empfindliche Apparate, mit denen Messungen an den gewöhnlichen Bädern schwierig auszuführen sind. Rein theoretisch betrachtet ist freilich für die Mehrzahl der an einer Elektrode stattfindenden Reaktionen das Potential der Elektrode massgebend; praktisch hat aber diese Grösse nicht entfernt die Wichtigkeit, welche man ihr zuschreiben möchte. Fürs erste wird ihr Betrag durch geringfügige Umstände oft beträchtlich geändert; ferner ist es schwer, unter Feststellung eines bestimmten Elektrodenpotentials erhebliche Stromstärken, wie sie für präparative Verfahren notwendig

sind, zu erzielen, und schliesslich überwiegen andere Einflüsse und Versuchsbedingungen oft die Wirkung eines bestimmten Elektrodenpotentials vollkommen.

Unter sonst gleichen Bedingungen sind Stromdichte (Stromstärke in A. auf die Flächeneinheit) und Elektrodenpotential eng miteinander verknüpft; wenn sie auch nicht in direktem Proportionalitätsverhältnis stehen, so steigt doch mit zunehmender Stromdichte das Elektrodenpotential, und umgekehrt. Im allgemeinen genügt für präparative Arbeiten die Kenntnis der Stromdichte, um so mehr, als auf Reaktionen, welche an ein eng begrenztes Elektrodenpotential gebunden sind, nur ausnahmsweise praktisch brauchbare Darstellungsverfahren sich gründen lassen. Dazu kommt noch, dass die Angabe der Stromdichte meist genügt, um bestimmte Spannungsbedingungen immer wieder herzustellen. Die Angabe der Stromdichte ist also bei jeder Beschreibung eines Versuches unerlässlich, und es ist sehr günstig, dass man zur Feststellung der Stromdichte keinerlei besondere Messung braucht, da man das Flächenmass der Elektroden und die Stromstärke ohnedies kennen muss.

4. Elektrolysierapparate.

Elektrolytische Bäder müssen so einfach aufgebaut werden, als es der Zweck des Versuches irgend erlaubt; Beispiele, wie dies im einzelnen Fall zu bewerkstelligen ist, finden sich im speziellen Teile der vorliegenden Schrift.

Die grossen Vorzüge des Glases, wie Isolierfähigkeit, Unangreifbarkeit und Durchsichtigkeit, bringen es mit sich, dass man bei elektrochemischen Laboratoriumsversuchen fast ausschliesslich in Bechergläsern und viereckigen Glaströgen arbeitet, die in den verschiedensten Abmessungen im Handel sind.

Bei vielen Elektrolysen, die in der Wärme auszuführen sind, ist gleichwohl keine äussere Wärmezufuhr zum Bade nötig; wenn man die Lösungen warm einfüllt und mit hoher

Stromkonzentration[1]) elektrolysiert, so genügt gewöhnlich die Joulesche Wärme, um binnen kurzem die gewünschte Temperatur herbeizuführen und zu erhalten.

Eine stetige, rasche Erneuerung des Elektrolyten in nächster Nähe der Elektrode ist häufig die Bedingung für einen günstigen Verlauf der Reaktion. Eine Rührvorrichtung erfüllt diese Anforderung am sichersten; allein durch eine solche wird der Apparat oft unbequem kompliziert, und thatsächlich lässt sich in weitaus den meisten Fällen durch zweckmässige Versuchsanordnung ohne besonderes Rührwerk auskommen. Drahtnetze oder gelochte Bleche als Elektroden, Ausbreitung des Elektrolyten in dünne Schicht, Strömung der Lösungen durch darin herbeigeführte Entwicklung von Gas- oder Dampfblasen, durch einseitige Erwärmung, durch Erzeugung verschiedenen spezifischen Gewichtes an verschiedenen Stellen und ähnliche Hilfsmittel können im kleinen meist einen mechanisch betriebenen Rührer ersetzen.

Die Elektroden sind derjenige Bestandteil eines Bades, von dessen richtiger Wahl und Beschaffenheit der Erfolg einer Elektrolyse in erster Linie abhängt.

Teuere Platinelektroden und unbequeme Quecksilberelektroden wird man nur verwenden, wo sie nötig sind.

Für Kathoden ist die Auswahl an Stoffen gross, da fast alle die gewöhnlichen Schwermetalle in schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen als unangreifbare Kathoden angesehen werden dürfen, mitunter selbst in solchen Flüssigkeiten, welche an und für sich die betreffenden Metalle erheblich angreifen, da eben während des Stromdurchgangs die Kathode geschützt ist. In stark sauren Lösungen eignet sich Kupfer und manchmal Nickel oder Blei, in stark alkalischen Kupfer, Nickel und Eisen als Kathodenmetall.

---

1) Stromkonzentration $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volum des Elektrolyten}}$ ist ein von Tafel, B. **33**, 2209 (1900) eingeführter zweckmässiger Ausdruck.

Als Stoff für unangreifbare Anoden kommen dagegen nur Platin (Platiniridium), Kohle, Blei, Nickel und Eisen in Betracht. Platin lässt sich in jeder Art von sauren und alkalischen Elektrolyten verwenden; selbst von freiem Chlor wird es nicht nennenswert angegriffen. Kohle eignet sich nur dann, wenn die Lösungen sauer oder neutral sind und keine Sauerstoffentwicklung an der Anode auftritt; andernfalls zerbröckelt auch der beste Retortengraphit rasch. Blei ist in allen Fällen brauchbar, wo es sich mit einer fest haftenden Haut von Bleisuperoxyd überzieht; dies ist der Fall in freier Schwefelsäure bis zum spezifischen Gewicht 1,6, in Phosphorsäure beliebiger Konzentration, ferner in wässerigen, sauren oder neutralen Lösungen von Sulfaten, Phosphaten, Karbonaten und Chromaten, in den letzten aber nur dann mit voller Sicherheit, wenn sie zugleich Sulfate enthalten. Nickelanoden sind unangreifbar in Alkalien und Alkalikarbonaten (bei Abwesenheit von Ammoniak). Für Eisen gilt dies nicht unbedingt, da mitunter Ferrite und Ferrate entstehen; dagegen lässt sich Eisen benutzen in Schwefelsäure oberhalb des spezifischen Gewichts von 1,7 und in Salpetersäure oberhalb des spezifischen Gewichts von 1,3.

Abgesehen von den Fällen, wo eine hohe Stromdichte wesentlich ist, nimmt man die Elektroden möglichst gross, um den Leitungswiderstand des Bades zu verringern. In dieser Beziehung sei besonders darauf hingewiesen, dass bei präparativen Versuchen im Laboratorium die aufzuwendende Betriebsspannung gewöhnlich weit mehr vom Badwiderstand als von der Polarisation abhängt und dass beim Arbeiten mit geringen Stoffmengen in sehr kleinen Apparaten an elektrischer Energie nichts gespart wird. Denn arbeitet man mit vierfachen Gewichtsmengen in viermal so grossen Apparaten, so braucht man allerdings die vierfache Elektrizitätsmenge, aber da der grössere Apparat auch nur etwa ein Viertel der Badspannung des kleinen erfordern wird, so ist der Energie-Aufwand in beiden Fällen annähernd derselbe. Zweifellos sind aber die Beobachtungen leichter und zuverlässiger, das Aufarbeiten der

Reaktionsprodukte einfacher und sicherer mit ordentlich fassbaren, als mit sehr geringen, nur auf einzelne Gramm sich belaufenden Stoffmengen.

Grundsätzlich ist ein möglichst kleiner Aufwand an elektrischer Energie anzustreben; man wird also unnötig hohe Stromdichten vermeiden, und wenn bei einem Versuche zwischen mehreren Arten oder Konzentrationen von Elektrolyten die Wahl freisteht, die mit dem geringsten Widerstande wählen.

Überall da, wo es vorteilhaft ist, wenn der Elektrolyt in nächster Nähe der Elektroden sich rasch erneuert, verwendet man gelochte Bleche oder Drahtnetze statt massiver Platten als Elektroden.

Recht störend ist der Umstand, dass auch Elektroden, die chemisch nicht merklich angegriffen werden, allmählich einer namentlich bei hohen Stromdichten auffälligen mechanischen Zerstörung anheimfallen durch Zerstäubung ihrer Substanz, Aufrauhung ihrer Oberfläche und Lockerung ihres Gefüges. Diese Erscheinung bringt es mit sich, dass die Verwendung sehr feiner Drahtnetze oder sehr dünner Platinbleche trotz der Platinersparnis manchmal unzweckmässig ist, und beispielsweise die in vielen Fällen sonst so vorteilhaften Elektroden aus Platinfolie [1]) nach kurzem Gebrauche brüchig werden.

Behufs Stromzufuhr schweisst man an Platinelektroden Platindrähte an von genügender Dicke und Länge — einem Platindraht von 0,5 qmm Querschnitt darf höchstens eine Stromstärke von 1,5 A., von 1,0 qmm eine solche von 2,5 A. zugemutet werden — und lötet dann Kupferdraht an den Platindraht, damit dieser nicht durch die Klemmschraube abgequetscht wird. Auf Kohlenelektroden setzt man entweder Klemmen, wie dies bei galvanischen Elementen üblich ist, oder man verkupfert das obere Ende elektrolytisch und lötet dann auf diese Kupferschicht einen Kupferstreifen. An den

1) Heraeus, Z. Elch. 7, 671.

Elektroden aus gewöhnlichen Schwermetallen, seien es Bleche oder Drahtnetze, lässt man beim Schneiden Fortsätze stehen, an welche Kupferdrähte angelötet oder Klemmen angesetzt werden; diese Nasen müssen genügend lang sein, damit nicht Lötstellen oder Klemmen mit dem Elektrolyten in Berührung kommen; der Kupferdraht muss, namentlich bei Drahtnetzen, auf eine längere Strecke verlötet sein. Wie man die Elek-

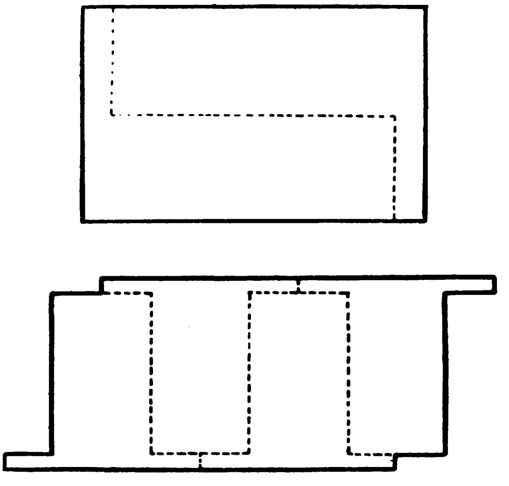


Fig. 3.

troden mit möglichst geringem Verlust durch Abfall schneidet. deutet die Fig. 3 an.

Bleianoden, auf welche sich ein dichter Überzug von Bleisuperoxyd, gemischt mit Sulfat, Phosphat, Karbonat oder Chromat festgesetzt hat, leiten sehr schlecht; man hilft diesem Übelstande auf die Weise ab, dass man die Elektrode kurze Zeit in sehr verdünnte Salpetersäure taucht, der man etwas Natriumnitritlösung zugesetzt hat, und sie dann unter einem Wasserstrahl derb abbürstet.

Bei solchen Verfahren, welche ein bestimmtes, tief liegendes Kathodenpotential erfordern, wie beispielsweise die Reduktion

des Caffeïns, muss eine Verunreinigung der Kathode durch weniger elektropositive Metalle streng ausgeschlossen werden. Man erreicht dies bei Bleikathoden durch einen einfachen Kunstgriff, der im speziellen Teil bei Gelegenheit der elektrochemischen Reduktion von Karbonylverbindungen beschrieben ist.

Wo nichts Besonderes erwähnt ist, beziehen sich die Massangaben bei Elektroden stets auf die einseitige Oberfläche; auch Drahtnetze und gelochte Bleche werden als einfache, einseitige Oberflächen gerechnet, was bei einseitiger Benutzung auch ungefähr der thatsächlichen Wirkung entspricht.

Häufig ist Heizung oder Kühlung des Bades erforderlich; diese kann manchmal sehr zweckmässig und wirksam derart erzielt werden, dass man eine oder beide Elektroden in Form eines gewundenen Rohres herstellt und als Kühlschlange oder Dampfschlange benutzt.

Die Mehrzahl der elektrochemischen Darstellungsverfahren erfordert Trennung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch poröse Scheidewände. Alle Diaphragmen, die uns heute zu Gebote stehen, sind noch unvollkommen, und es gilt deshalb allgemein als ein grosser Vorzug eines Verfahrens, keine Diaphragmen zu verlangen. In mässig sauren Lösungen kann man tierische Blase oder Pergamentpapier als poröse Scheidewand benutzen, dauerhafter sind Thonzellen, die in jeder Form, aber von sehr verschiedener Brauchbarkeit im Handel vorkommen. In sehr stark sauren Flüssigkeiten sind nur Thonzellen, in alkalischen Thonzellen und Baumwollgewebe verwendbar, gelegentlich eignet sich auch Asbest zusammen mit Pergamentpapier oder Baumwollgewebe für Laboratoriumsversuche [1]).

---

1) Die vorzüglichen Pukallschen Thonzellen (siehe Häussermann und Fein, Z. ang. Chem. **1894**, 9) sind für eine allgemeine Anwendung zu teuer; Cementdiaphragmen, für alkalische Lösungen geeignet, sowie die für saure Lösungen von Le Blanc (Z. Elch. **7**, 653) empfohlenen Diaphragmen sind einstweilen nicht im Handel.

Zur guten Erhaltung der Thonzellen trägt es wesentlich bei, wenn man sie sofort nach dem Gebrauche gut ausspült und dann in einem grossen Gefässe unter Wasser aufbewahrt; kein Teil der Thonzelle darf jedoch über den Wasserspiegel hervorragen, und das Wasser muss ab und zu gewechselt werden. Als Diaphragma zu verwendendes dickes und dichtes Baumwollgewebe wird erst gründlich ausgewaschen, dann noch

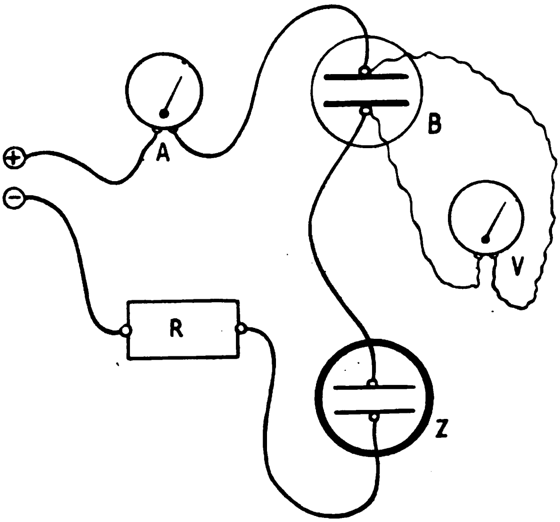


Fig. 4.

feucht über eine Glasplatte oder ein Brett gespannt, mit Natronlauge von 1,26 spez. Gew. getränkt und, wenn es nach 10 bis 20 Minuten eine lederartige Beschaffenheit angenommen hat, in gespanntem Zustande mit Wasser ausgelaugt; nach der Benutzung bewahrt man das Gewebe wie die Thonzellen unter Wasser auf.

Eine vollständige elektrolytische Versuchsanordnung (Fig. 4) besteht, abgesehen von Stromquelle und Leitungen, aus der Zersetzungszelle (Bad) *B*, dem Amperemeter *A*, dem Voltmeter *V*, dem Amperestundenzähler *Z* und dem Regulierwiderstand *R*.

Der Amperestundenzähler und der Regulierwiderstand sind sehr oft entbehrlich, mitunter auch das Voltmeter, niemals aber, mag die Aufgabe auch noch so einfach sein, das Amperemeter, selbst dann nicht, wenn ein Voltameter im Stromkreise liegt, da dieses ja nur über die mittlere Stromstärke während eines bestimmten Zeitabschnittes, nicht aber über die augenblickliche Stromstärke und die Stromschwankungen Auskunft giebt.

Spezieller Teil.

I. Beispiele aus der anorganischen Chemie.

a) Versuche mit unangreifbaren Anoden.

1. Oxydation von Chromsulfat zu Chromsäure.

Litteratur: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, D. R.-P. Nr. 103860 (1898)*. — Z. Elch. **6**, 256, Ref. — Z. ang. Ch. **1899**, 525, Ref. — F. Regelsberger, Z. ang. Ch. **1899**, 1123*.

Ein Becherglas oder ein cylindrisches Bleigefäss enthält eine Thonzelle mit einer Bleiplatte als Kathode, im äusseren Anodenraum einen grossen gelochten Bleicylinder als Anode. Als Anoden- und Kathodenflüssigkeit verwendet man eine folgendermassen hergestellte Chromoxydsalzlösung: 200 g Chromalaun $KCr(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ werden in heissem Wasser gelöst, mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zu 1000 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wird noch warm eingegossen und der Zersetzungsapparat in eine Schüssel mit warmen Wasser eingesetzt. Man elektrolysiert mit einer Stromdichte an der Anode $D_A = 2$ bis 3 A. auf 100 qcm bei einer Temperatur von 40 bis 60 Grad. Die Stromausbeute übersteigt während einiger Zeit 90 Proz. der theoretischen, sinkt aber stark, sobald ein erheblicher Teil des Chromisalzes oxydiert ist.

Die Anode überzieht sich mit einer Schicht Bleisuperoxyd, bevor die regelmässige Oxydation des Chromisalzes beginnt; anfänglich ist die Entwicklung von Sauerstoff sehr gering, sie nimmt aber in dem Masse zu, wie die Lösung an Chromsalz verarmt und an Chromsäure sich anreichert. Um den Versuch

den thatsächlichen Verhältnissen anzupassen, müsste man in gleichem Masse schrittweise mit der Stromdichte heruntergehen. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$\underbrace{Cr_2(SO_4)_3 + 3\,SO_4}_{\text{entladene Schwefelsäure-Ionen}} + 6\,H_2O = 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4.$$

An der Kathode entwickelt sich fast quantitativ Wasserstoff, da in der sauren Flüssigkeit die H-Ionen sich leichter entladen als die Cr^{+++}-Ionen und auch die teilweise Entladung der Cr^{+++}-Ionen zu Cr^{++}-Ionen (Reduktion des Chromisalzes zum Chromosalz) nur schwierig erfolgt. Ein geringer Fehlbetrag an H lässt sich nachweisen, ohne dass sich fassbare Mengen von Chromoxydulsalz finden; dies ist erklärlich durch die Eigenschaft der Chromosalze, unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft sehr rasch in Chromisalze überzugehen.

Es ist unbequem, die Chromsäure als Chromat aus der Lösung abzuscheiden; man bestimmt die Ausbeute und verfolgt den Verlauf der Reaktion durch Titration herausgenommener Proben (vorher gut durchmischen!) mit Ammoniumferrosulfat und Kaliumpermanganat, wobei das Zurücktitrieren des Ueberschusses an Mohrschem Salz trotz der lebhaft grünen Farbe der Lösung bei Tageslicht mit genügender Schärfe gelingt. Um zu vermeiden, dass durch die Probenahmen die Gesamtstoffmenge sich erheblich ändert und Fehler entstehen, arbeitet man mit mindestens 500 ccm Anodenflüssigkeit und bricht den Versuch ab, wenn die Stromausbeute stark zu fallen beginnt.

Als Beispiel folgt die tabellarische und graphische Aufzeichnung eines Versuches:

An.: Bleicylinder von $30 \times 10 = 300$ qcm.

Kath.: Bleiplatte von $6 \times 10 = 60$ qcm.

Elektrolyt: Die oben beschriebene Chromalaunlösung.

Afl.: 1200 ccm.

I. = 6 A., konstant erhalten durch einen Regulierwiderstand.

Versuchsdauer: 2^{00} bis 6^{00} = 4 Stunden.

t. = 52 Grad.

1 ASt. liefert theoretisch 1,25 g CrO_3.

Die Anode ist metallisch blank, und deshalb wird anfänglich die Oxydationswirkung des Stromes zur Erzeugung einer Bleisuperoxydschicht verwendet, was sich durch einen Ausfall in der Stromausbeute der ersten halben Stunde äussert.

Tabelle 1.

Zeit	Summe der ASt.	Gehalt an CrO_3 in Gramm	Gefundene Zunahme an CrO_3 in Gramm	Berechnete Zunahme an CrO_3 in Gramm	Stromausbeute in Prozent der theoretischen	Bemerkungen
2						Sauerstoffentwicklung:
2^{30}	3	2,8	2,8	3,75	74,6	gering
3	6	6,2	3,4	3,75	90,6	sehr gering
3^{30}	9	9,6	3,6	3,75	96,0	„ „
4	12	13,2	3,6	3,75	96,0	„ „
4^{30}	15	16,7	3,5	3,75	93,3	„ „
5	18	19,9	3,2	3,75	85,3	mässig
5^{30}	21	22,2	2,3	3,75	61,3	„
6	24	23,0	0,8	3,75	21,3	kräftig

Die mittlere Stromausbeute während 4 Stunden beträgt 76,7 Proz. Fig. 5 zeigt die graphische Aufzeichnung.

Das Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Chromisalzen zu Chromsäure hat eine grosse technische Bedeutung. In der Farbenindustrie dient eine Mischung von Kalium- oder Natriumbichromat und Schwefelsäure unter anderem zur Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 3\,O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O.$$

Die verbrauchte Oxydationsmischung ist eine Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat, Chromsulfat und Schwefelsäure in Wasser und wird immer wieder elektrolytisch regeneriert. Sie dient als Anoden- und Kathodenflüssigkeit. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure

ein; auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die in der Anodenkammer oxydierte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxydsalzlösung über und kommt dann in die Kathodenkammer, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten

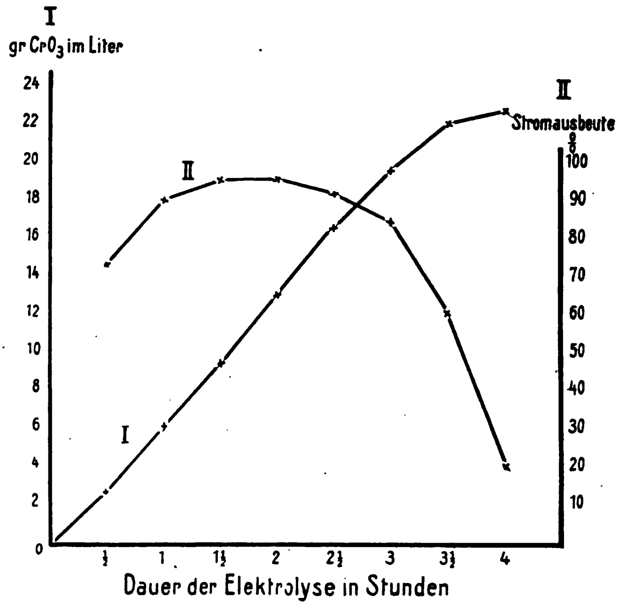


Fig. 5.

Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge; beim Durchgang des Stromes wandert jedoch der Überschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und an die Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure stattfindet und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne einen Stoffverlust beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann.

2. Darstellung von unterchlorigsaurem Natrium.

Litteratur: F. Oettel, Z. Elch. **1**, 69; 356—358*. — Ch.-Ztg. **18**, 69 (1894). — H. Bischoff und F. Foerster, Z. Elch. **4**, 464 bis 470. — A. Sieverts, Z. Elch. **6**, 364—370*, 374—378*. — P. Schoop, Z. Elch. **2**, 209; 227—231. — Hermite, Z. Elch. **2**, 68, 88, 107, 289. D. R.-P. Nr. 30790 (und spätere). — Haas und Oettel, D. R.-P. Nr. 101296 und 114739. — Haas, D. R.-P. Nr. 105054. — Stelzer, D. R.-P. Nr. 111574. — K. Kellner, D. R.-P. Nr. 104443. — F. Gebauer, D. R.-P. Nr. 80617. — F. Oettel, Z. Elch. **7**, 315—320, 449—451. — V. Engelhardt, Z. Elch. **7**, 390—396.

Als Bad dient ein hohes Glasgefäss, von aussen mit frischem Wasser gekühlt; Anode und Kathode bestehen aus Platinblechen, die Anode auf der einen Seite des Bades im oberen Teile des Elektrolyten, die Kathode auf der anderen Seite im unteren Teile senkrecht hängend; vermöge der kathodischen Wasserstoffentwicklung wird bei dieser Anordnung eine für den Erfolg günstige Strömung im Elektrolyten erzeugt. Elektrolyt: Kochsalzlösung mit einem Gehalte von 3 Gramm-Mol. = 175 g im Liter. $D_A = D_K = 15$ A. auf 100 qcm.

Stromausbeute anfänglich über 90 Proz., allmählich bis unter 30 Proz. sinkend; mit leidlicher Ausbeute lässt sich etwa ein Gehalt von 14 g $NaOCl$ im Liter erzielen.

Geringe Stromdichte an der Kathode vermindert die Ausbeute; das nämliche, nur in weniger hohem Grade, gilt auch für geringe Stromdichte an der Anode. Ansteigen der Temperatur über 25 Grad drückt die Stromausbeute beträchtlich herab. Verunreinigt man die Chlornatriumlösung durch 0,1 Proz. Chlorcalcium, so steigt die Stromausbeute merklich; noch viel wirksamer ist Zusatz von 0,5 Proz. neutralem Alkalichromat, und man kann zugleich weit konzentriertere Lösungen von Hypochlorit herstellen.

Der Verlauf der Elektrolyse wird entweder titrimetrisch oder gasanalytisch verfolgt, im ersteren Falle nimmt man halbstündig Proben und bestimmt jodometrisch den Hypochloritgehalt. Der Elektrolyt enthält als weiteres Produkt noch

Chlorat; doch tritt dies nur sehr untergeordnet auf, so lange das Bad kühl ist und der Gehalt an Hypochlorit nur wenige Prozente beträgt; es kann deshalb unberücksichtigt bleiben.

Behufs gasanalytischer Beobachtung verschliesst man das Elektrolysiergefäss durch einen Gummistopfen mit Gasableitungsrohr und fängt in regelmässigen Zeitabschnitten die entweichenden Gase auf; diese bestehen aus Wasserstoff und Sauerstoff mit Spuren von Chlor und unterchloriger Säure, die zu vernachlässigen sind. Um vor Explosionen sicher zu sein, benutzt man zur Sauerstoffabsorption nicht eine Phosphorpipette, sondern eine Kupferpipette (Hempel, Gasanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 124). Da man aus der Beobachtung von Stromstärke und Zeit die Elektrizitätsmenge kennt, oder noch besser durch ein eingeschaltetes Knallgasvoltameter die Knallgasmenge unmittelbar erfährt, so kennt man auch die entsprechenden Mengen Wasserstoff und Sauerstoff. Der Unterschied zwischen dieser berechneten und der vom Bade gelieferten Menge Wasserstoff ist der auf unerwünschte Reduktion verwendete Anteil; die gelieferte Sauerstoffmenge giebt denjenigen Anteil der anodischen Stromwirkung an, welcher statt auf Hypochloritbildung auf nutzlose Sauerstoffentwicklung verwendet worden ist. Mustergültige Beispiele für dieses gasanalytische Untersuchungsverfahren finden sich in der Arbeit von F. Oettel: „Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen“ (Z. Elch. **1**, 354 bis 358).

Die Vorgänge im Bade erklären sich ziemlich einfach. An der Anode entladene Cl-Ionen verwandeln sich in freies Chlor Cl_2, welches sich in der Flüssigkeit löst; an der Kathode in äquivalenter Menge entladene Na-Ionen setzen sich mit dem Wasser um:

$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Wasserstoffgas entweicht, das gelöste Ätznatron trifft mit dem gelösten Chlor zusammen und bildet unterchlorigsaures Natrium:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Sobald Hypochlorit in merklicher Menge entstanden ist, gerät es auch an die Kathode und verfällt dort der Reduktion:

$$NaOCl + 2H = NaCl + H_2O.$$

Da nur Wasserstoff im Entstehungszustand — soeben entladene H-Ionen —, nicht aber freier, molekularer Wasserstoff auf Natriumhypochlorit einwirkt, so begünstigt eine niedrige Kathodenstromdichte diese unerwünschte Reduktion. Denn für eine bestimmte Anzahl in der Zeiteinheit entladene H-Ionen ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie augenblicklich mit Hypochlorit zusammentreffen, grösser, wenn sie auf eine grosse Oberfläche verteilt sind, als wenn sie dichtgedrängt auf einer kleinen Fläche auftreten, wo sich viel häufiger der andere Fall verwirklicht, dass sie mit ihresgleichen sich zu H_2-Mol. vereinigen. Aus diesem Grunde ist eine hohe Stromdichte an der Kathode notwendig. In den eben erläuterten Verhältnissen liegt auch im wesentlichen der Grund, weshalb mit steigendem Gehalt an Hypochlorit die Stromausbeute abnimmt; es wächst eben die Reduktion.

An der Anode entwickelt sich bei niedrigen Stromdichten anfänglich fast kein Gas, später in steigendem Betrage Sauerstoff; bei hoher Stromdichte zeigt sich diese Erscheinung nur schwach. Sie rührt davon her, dass das Hypochlorit, in dem Masse wie es sich in der Lösung anreichert, auch an der Elektrolyse teilnimmt; für die kathodischen Vorgänge ändert dieser Umstand nichts, wohl aber an der Anode, wo sich stetig zunehmend neben Cl-Ionen auch OCl-Ionen entladen, die sich wie die meisten Säurereste mit Wasser unter Rückbildung der Säure und Sauerstoffabspaltung umsetzen:

$$2OCl + H_2O = 2HOCl + O.$$

Da nun die OCl-Ionen sich etwas leichter entladen als die Cl-Ionen, diese aber weit reichlicher vorhanden sind, so braucht man nur die auswählende Entladung durch eine hohe Stromdichte zu erschweren, um die nutzlose Sauerstoffentwicklung auf einen geringen Betrag zurückzudrängen. Für eine

gute Ausbeute an Hypochlorit muss also an der Anode wie an der Kathode eine hohe Stromdichte herrschen.

Das Hindernis für die Gewinnung hochprozentiger Hypochloritlösungen liegt hauptsächlich in der kathodischen Reduktionswirkung. Durch Kunstgriffe, die ohne Anwendung eines eigentlichen Diaphragmas doch mehr oder minder die Wirkung eines solchen erzielen, lässt sich hier eine wesentliche Verbesserung erreichen. Es leuchtet ein, dass die Reduktion nahezu aufhören wird, wenn die Kathode mit einer dünnen Schicht von ruhendem Elektrolyten bedeckt ist; denn es kommt dann nicht fortwährend neues Hypochlorit in das Bereich der soeben entladenen *H*-Ionen und diese entwickeln sich deshalb als gasförmiger Wasserstoff. Bis zu einem gewissen Grade lässt sich nun eine solche ruhende Flüssigkeitsschicht auf der Kathode durch einen auf ihr lagernden dünnen, porösen Überzug herstellen, wenn man die zu elektrolysierende Kochsalzlösung mit sehr wenig Chlorcalcium verunreinigt, wodurch sich etwas Kalkhydrat auf die Kathode ablagert; obgleich dieser Überzug durch die Wasserstoffblasen da und dort in Flocken weggerissen wird, so erzeugt er sich doch immer wieder.

Weit vollkommener als durch Chlorcalcium wird das Ziel durch Zusatz neutraler Alkalichromate erreicht. Es bildet sich durch die Reduktionswirkung der Kathode auf ihr ein sehr dünner, gut haftender und äusserst wirksam die Reduktion des Hypochlorits hemmender Niederschlag von Chromoxydhydrat (in alkalischer Lösung) oder chromsaurem Chromoxyd (in schwach saurer Lösung). Die Elektrolyse mit Chromatzusatz stellt somit einen der idealsten Diaphragmenprozesse vor, den man sich denken kann. (E. Müller, Z. Elch. **7**, 398 bis 405.)

Die Einhaltung niedriger Temperatur bei der elektrolytischen Darstellung von Hypochloriten ist deswegen nötig, weil mit steigender Temperatur die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat eine sehr starke Beschleunigung erfährt; in zweiter Linie kommt auch noch die Steigerung der schäd-

lichen kathodischen Reduktion durch höhere Temperatur in Betracht.

Wie aus Chlornatrium lassen sich auch Hypochlorite aus Chlorkalium und Chlorbaryum darstellen; für Chlorcalcium und Chlormagnesium dagegen liegen die Verhältnisse etwas anders, eine Abweichung, die wesentlich durch die Schwerlöslichkeit der Hydroxyde bedingt ist.

Die Darstellung von Natriumhypochloritlösungen hat erhebliche technische Bedeutung, da diese Lösungen als Bleichflüssigkeiten sehr vorteilhaft den Chlorkalk ersetzen können beim Bleichen von Pflanzenfasern. Mässige Konzentrationen genügen für die Bleicherei; meist braucht man einen Gehalt an „bleichendem Chlor" von 1 bis 5 g, selten von 10 bis 12 g im Liter. Sehr wichtig ist, dass elektrolytische Bleichflüssigkeit weit rascher und kräftiger wirkt, als auf rein chemischem Wege hergestellte Laugen von gleichem Hypochloritgehalt. Nachweislich beruht dieser auffällige Unterschied darauf, dass in den elektrolytischen Bleichlaugen, welche ja keinen Überschuss an Alkali enthalten, ein grosser Teil des Hypochlorits nicht als Salz, sondern als freie Säure vorhanden ist.

Der Kunstgriff, durch Zusatz von Chlorcalcium oder Alkalichromat die kathodische Reduktion zu hemmen, ist für technische Bleichflüssigkeiten nicht verwendbar. Das erste Mittel ist nicht sehr wirksam und die Abscheidung geeigneter Kalkhydratschichten zu sehr von Zufälligkeiten abhängig, als dass man den merklich erhöhten Widerstand und die damit verbundene höhere Badspannung in Kauf nehmen könnte. Das zweite, sonst ausgezeichnete Mittel verbietet sich durch die stark gelbe Färbung der Chromate.

Chlorate, Bromate und Jodate.

Litteratur: F. Oettel, Z. Elch. **1**, 474—480*; **5**, 1—5. — F. Foerster, Z. Elch. **6**, 253—256. J. pr. **59**, 244; **63**, 141—166. — F. Foerster, E. Müller und Jorre, Z. Elch. **6**, 11—22*. — E. Müller, Z. Elch. **5**, 469—473*; **7**, 515. — F. Foerster und H. Bischoff, Z. Elch. **4**, 464—470. — F. Foerster und H. Sonneborn,

Z. Elch. **6**, 597—604. — F. Foerster und Jorre, Z. anorg. Ch. **23**, 158—219. — Haeussermann und Naschold, Ch.-Ztg. **18**, 857 (1894). — W. Vaubel, Ch.-Ztg. **22**, 331 (1898). — F. Haber und Grünberg, Z. anorg. Ch. **16**, 198, 329, 438. — H. Wohlwill, Z. Elch. **5**, 61—76; **6**, 227—230. — Pauli, Z. Elch. **3**, 474—478. — J. Sarghel, Z. Elch. **6**, 149—158. — R. Lorenz und A. Wehrlin, Z. Elch. **6**, 387—392, 408—410, 419—428, 437—441, 445—452. — N. Lewin, Z. Elch. **6**, 464 bis 466. — F. Winteler, Z. Elch. **7**, 361. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vorm. Schuckert & Co., D. R.-P. Nr. 83536 und 89844. — Kellner, D. R.-P. Nr. 90060. — P. Imhof, D. R.-P. Nr. 110420.

3. Chlorsaures Kalium aus Chlorkalium.

Elektrolyt: 100 g KCl, 1 g K_2CO_3, 1 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in 250 g warmem Wasser.

An.: Drahtnetz oder Blech aus Platin.

Kth.: Platinblech oder auch, etwas weniger günstig, Nickel- oder Kupferblech.

D_A: 20 A. auf 100 qcm.
D_K: Unwesentlich, jedenfalls aber grösser als D_A.
} Entfernung der Elektroden etwa 1 cm.

Das Bad wird auf einer Temperatur zwischen 40 und 60 Grad gehalten und durch Einleiten eines langsamen Kohlensäurestromes gleichzeitig für Durchmischung und für schwach saure Reaktion gesorgt. Es müssen mindestens 60 ASt. zugeführt werden, da 1 ASt. nur 0,75 g $KClO_3$ liefert. Wenn während der Elektrolyse die Abscheidung von $KClO_3$ begonnen hat, so erhält man nach dem Erkalten der Lösung eine reichliche Krystallisation von Kaliumchlorat, das nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf die Hälfte und abermaliges Abkühlen gewinnt man eine zweite, weniger reine Krystallisation.

Die Stromausbeute beträgt etwa 70 Proz. der theoretischen und nimmt erst merklich ab, wenn weit über die Hälfte des KCl in $KClO_3$ umgewandelt ist. Wenn man die Stromausbeute auf Grund der Chloratmenge berechnet, welche man in fester Form erhalten hat, so ist das zwar praktisch berechtigt, insofern

aber unrichtig, als der Wert zu niedrig ausfällt, da man den in der Mutterlauge verbliebenen Anteil vernachlässigt. Das in Lösung vorhandene Chlorat bestimmt man (zugleich mit dem infolge des Eindampfens nur in Spuren vorhandenen Hypochlorit), indem man eine Probe der Mutterlauge durch Kochen mit Ferrosulfat und Schwefelsäure reduziert und den Überschuss an Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Mangansulfat titriert.

Einen Anhaltspunkt für die Wirksamkeit die Trennung von $KClO_3$ und KCl durch Krystallisation giebt nachstehende Tabelle:

Löslichkeit von $KClO_3$ in KCl-Lösung bei 20 Grad C.

Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Spez. Gew.
0	71,1	1,050
10	58	1,050
50	36,5	1,058
100	27	1,086
150	21,5	1,113
200	20	1,140
250	20	1,168

4. Chlorsaures Natrium aus Chlornatrium.

Elektrolyt: 80 g Kochsalz, 2 g krystallisierte Soda, 1 g Natriumbichromat, gelöst in 250 g Wasser.

Sonstige Versuchsbedingungen wie bei Nr. 3.

Stromausbeute über 70 Proz. Man dampft den Elektrolyten unter Aussoggen des sich abscheidenden Kochsalzes auf ein kleines Volum ein; beim Erkalten der klar abgegossenen

Löslichkeit von $NaClO_3$ in $NaCl$-Lösung bei 20 Grad C.

Gramm $NaCl$ im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Spez. Gew.
10	661	1,424
50	599	1,414
100	522	1,398
150	442	1,379
200	338	1,345
250	197	1,289
300	55	1,217

Lösung krystallisiert $NaClO_3$ aus, noch verunreinigt durch $NaCl$ und Na_2CrO_4; eine völlige Reinigung kleiner Mengen ist bei der Leichtlöslichkeit des Natriumchlorats unthunlich. Stoffausbeute etwa 70 Proz.

5. Bromsaures Kalium aus Bromkalium.

Elektrolyt: 25 g KBr, 0,2 g K_2CrO_4, gelöst in 100 ccm H_2O.

An.: Platinblech oder Drahtnetz.

Kth.: Platin- oder Nickelblech.

$D_A = D_K =$ 10 bis 12 A. auf 100 qcm.

Man hält das Bad auf 35 bis 45 Grad und führt mindestens 25 ASt. zu; dann dampft man die Lösung auf etwa 40 ccm ein und lässt durch Abkühlung krystallisieren.

Stromausbeute über 90 Proz., Stoffausbeute über 70 Proz. der Theorie.

100 Teile Wasser lösen bei

0 Grad	3,1	
20 „	7,0	Teile $KBrO_3$.
60 „	22,8	
100 „	49,8	

6. Bromsaures Natrium aus Bromnatrium.

Elektrolyt: 40 g $NaBr$, 0,2 g Na_2CrO_4, 100 ccm H_2O.

Sonstige Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung von Kaliumbromat.

Die Stromausbeute übersteigt 90 Proz. Nach Zufuhr von mindestens 50 ASt. dampft man den Elektrolyten auf etwa 40 ccm ein und lässt durch Abkühlung krystallisieren. Es zeigen sich für die Reindarstellung die nämlichen Schwierigkeiten wie beim Natriumchlorat. Stoffausbeute 60 bis 70 Proz.

100 Teile Wasser lösen bei

0 Grad	27,5	
20 „	34,5	g $NaBrO_3$.
60 „	62,5	
100 „	90,9	

7. Jodsaures Kalium aus Jodkalium.

Elektrolyt: 25 g KJ, 1 g KOH, 0,2 g K_2CrO_4, 100 ccm H_2O.

Die übrigen Versuchsbedingungen wie bei der Herstellung von Kaliumbromat.

Stromausbeute über 90 Proz., Stoffausbeute über 80 Proz. der Theorie.

100 Teile Wasser lösen bei

0 Grad	4,7	
20 „	8,1	g KJO_3.
60 „	18,5	
100 „	32,2	

Auf die nämliche Weise und mit ungefähr derselben Ausbeute wie Kaliumjodat gelingt auch die Darstellung von Natriumjodat aus Jodnatrium.

100 Teile Wasser lösen bei

0 Grad	2,5	
20 „	9,1	g $NaJO_3$.
60 „	20,9	
100 „	33,9	

Die Erklärung der Vorgänge bei der elektrochemischen Bildung von Chloraten aus Chloriden in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung ist zwar in der Hauptsache, aber noch nicht in einigen nebensächlichen Punkten sichergestellt. Die erste Stufe der Oxydation bildet immer das Hypochlorit (siehe hierüber Beispiel Nr. 2). In der Umgebung der Anode, wo stets schwach saure Reaktion und somit freie unterchlorige Säure vorhanden ist, wird sowohl Hypochlorit wie Chlorid durch die freie unterchlorige Säure zu Chlorat oxydiert:

$2\,HOCl + KOCl = KClO_3 + 2\,HCl$ (Hauptreaktion),

$3\,HOCl + KCl = KClO_3 + 3\,HCl$

oder auch $6\,HOCl + KCl = KClO_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$ (Nebenreaktionen).

Das in alkalischer Lösung ziemlich beständige Hypochlorit wird also in neutraler und noch mehr in schwach saurer Lösung (Gegenwart von Bikarbonaten oder freier Kohlensäure) durch freie unterchlorige Säure in Chlorat umgewandelt, und zwar verläuft diese Umsetzung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch aber bei 50 bis 60 Grad. In diesem

Verhalten liegt der eine Grund, weshalb man bei Darstellung von Hypochloriten das Bad kühlt, bei Chloraten erwärmt; der andere liegt in dem Umstande, dass Chlorate an der Anode bei niedriger Temperatur in Perchlorate übergehen, nicht aber bei höherer.

Die Hypochlorite werden in annähernd neutraler Lösung an der Kathode kräftig reduziert, die Chlorate sehr wenig. Da nun die Chlorate aus ursprünglich erzeugten Hypochloriten entstehen, so ist ein möglichstes Zurückdrängen dieser kathodischen Reduktionswirkung erforderlich — Zusatz von Alkalichromat zum Elektrolyten. Anderseits wird das Hypochlorit in der Wärme rasch in Chlorat verwandelt, es braucht also dauernd nur eine geringe Hypochloritkonzentration vorhanden zu sein und deshalb lässt sich bei hoher Stromdichte die kathodische Reduktion in mässigen Grenzen halten und auch ohne besondere Kunstgriffe eine leidliche Ausbeute an Chlorat erzielen.

In dem Masse, als in der Lösung der Gehalt an Chlorid abnimmt und an Chlorat steigt, beteiligt sich auch das Chlorat an der Elektrolyse und giebt Veranlassung zu Sauerstoffentwicklung an der Anode:

$$2\,ClO_3 + H_2O = 2\,HClO_3 + O.$$

Doch findet diese Umsetzung nur untergeordnet statt; wie früher bemerkt, verhält sich das Hypochlorit entsprechend:

$$2\,ClO + H_2O = 2\,HOCl + O.$$

Nachweislich ist die anodische Sauerstoffentwicklung bei der Chloratdarstellung überwiegend auf Rechnung des Hypochlorits zu setzen, und da dieses als Durchgangsprodukt immer in einer gewissen Konzentration vorhanden sein muss, so ist ein mässiger Stromverlust durch Sauerstoffentwicklung an der Anode unvermeidlich.

Eine unmittelbare Oxydation von Chlor oder unterchloriger Säure zu Chlorsäure findet, wenn überhaupt, nur ganz nebensächlich statt.

Für die elektrochemische Darstellung von Chloraten lassen sich also die Bedingungen in folgende Sätze zusammenfassen:

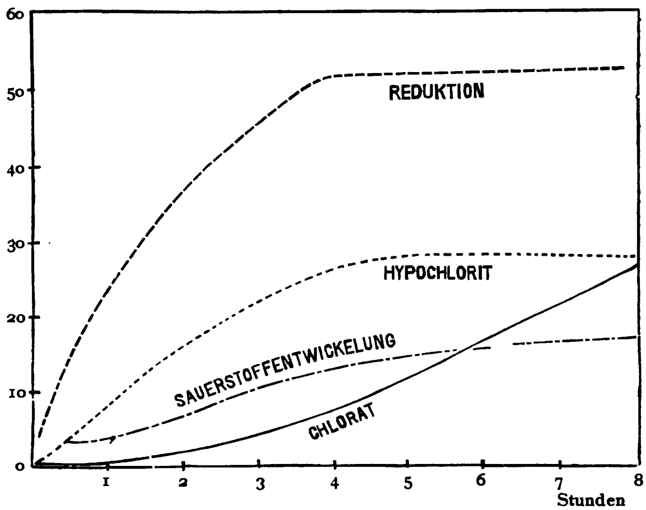
1. Unterdrückung der kathodischen Reduktion durch sehr hohe Kathodenstromdichte oder wirksamer durch Zusatz von Alkalichromat.
2. Sehr schwache Ansäuerung der Lösung zur Erzeugung reichlicher Mengen von freier unterchloriger Säure — Einleiten von Kohlensäure.
3. Anwendung genügend grosser Lösungsvolumina im Verhältnis zur Stromstärke und gute Durchmischung des Elektrolyten, um die sekundären, eine gewisse Zeit beanspruchenden Vorgänge möglichst vollständig zu machen.
4. Anwendung einer Temperatur von mindestens 40 Grad, einmal zur Förderung der sekundären Vorgänge, ferner zur Vermeidung der Perchloratbildung und endlich zur Ersparnis an Spannung.

Zur Veranschaulichung der nebeneinander verlaufenden Vorgänge mögen nebenstehende, von F. Foerster gegebene Kurvenbilder zweier Versuche dienen (Fig. 6):

Elektrolyt: 500 ccm einer 30 g $NaCl$ in 100 ccm enthaltenden Lösung, welche mit 4,5 A. bei einer Stromdichte von $D_A = 7{,}5$ und $D_K = 18$ A. auf 100 qcm elektrolysiert wurde. Auf der Abscissenachse ist die Versuchszeit in Stunden abgetragen, auf den Ordinaten die den gefundenen Hypochlorit- und Chloratmengen entsprechenden Mengen wirksamen Sauerstoffs in Decigrammen, sowie die zur kathodischen Reduktion und zur anodischen Sauerstoffentwicklung verbrauchten Anteile der Stromarbeit in Prozenten derselben.

Im wesentlichen gelten diese Ausführungen für die Darstellung der Bromate und Jodate ebenso wie für die der Chlorate. Der hauptsächlichste Unterschied ist der, dass hier ohne Zusatz von Alkalichromat einigermassen brauchbare Ergebnisse überhaupt nicht zu erreichen sind. Denn nicht nur die Hypobromite und noch mehr die Hypojodite werden äusserst

Neutrale $NaCl$-Lösung bei 10 bis 18 Grad.



Neutrale $NaCl$-Lösung bei 50 Grad.

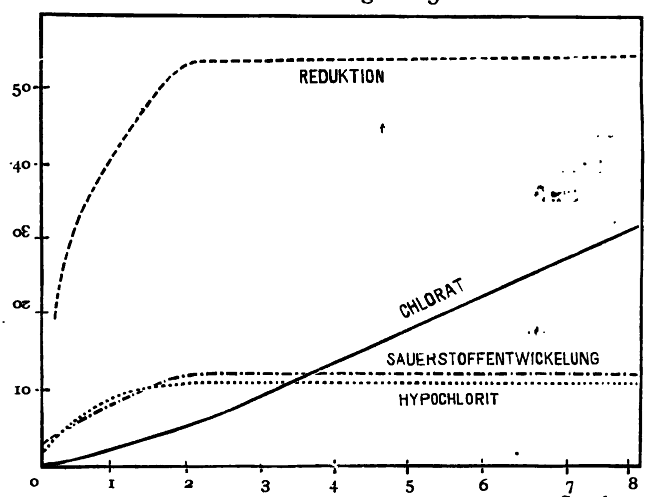


Fig. 6.

leicht reduziert, sondern auch die Bromate und Jodate unterliegen stark der kathodischen Reduktion, was bekanntlich bei

Chloraten nicht der Fall ist. Die Umwandlung der Hypobromite und Hypojodite in Bromate und Jodate erfolgt schon bei Zimmerwärme rasch, die Bildung von Perbromaten ist wenig und die von Perjodaten gar nicht zu befürchten; man elektrolysiert deshalb ohne äussere Wärmezufuhr und lässt keinesfalls die Temperatur im Bade über 50 Grad steigen, weil sonst die schädliche Reduktionswirkung überhand nimmt.

In der Technik hat sich im Laufe der letzten Jahre die elektrochemische Herstellungsweise der Chlorate derartig eingebürgert, dass sie jetzt die bisherige Fabrikation auf rein chemischem Wege völlig verdrängt haben dürfte. Allerdings erfordert das elektrochemische Verfahren einen grossen Aufwand an Energie — zur Erzeugung von 1 K $KClO_3$ sind 12 bis 18 PS.-Stunden nötig — und ist somit an solche Orte gebunden, wo grosse Wasserkräfte verfügbar sind. Technisches elektrochemisches Kaliumchlorat enthält keine Spur von Perchlorat und ist nahezu chemisch rein; Natriumchlorat dagegen enthält aus leicht einzusehenden Gründen gewöhnlich eine erhebliche Menge Kochsalz als Verunreinigung.

Perchlorate.

8. Überchlorsaures Kalium aus chlorsaurem Kalium.

Litteratur: F. Foerster, Z. Elch. **4**, 386—388*. — F. Winteler, Z. Elch. **5**, 50—51; 217—221*. — E. Müller, Z. Elch. **7**, 509—516.

Elektrolyt: Bei Zimmerwärme gesättigte Lösung von $KClO_3$ (etwa 60 g $KClO_3$ im Liter). Sollte die Lösung etwas alkalisch sein, oder während der Elektrolyse alkalisch werden, so säuert man sie durch wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach an.

An.: Drahtnetz oder Blech aus Platin.

Kth.: Platinblech oder, weniger geeignet, Kupferblech.

D_A: 8 bis 12 A auf 100 qcm.

$D_K = D_A$ oder höher.

Die Temperatur im Bade darf höchstens 25 Grad betragen, weshalb eine ausgiebige Kühlung mit Wasser oder Eis notwendig ist. Ständiges Rühren ist schädlich, gelegentliche Durchmischung

jedoch nützlich. Zweckmässig hält man den Elektrolyten annähernd mit $KClO_3$ gesättigt durch folgende Vorrichtung: in einen kleinen Trichter mit langem, schief abgeschnittenem Stiel drückt man etwas Glaswolle lose ein, giebt Kaliumchloratkrystalle darauf und senkt das Ganze so in das Bad, ein schlankes Becherglas, dass der Trichter ganz oder teilweise unter den Flüssigkeitsspiegel kommt.

An der Anode findet von Anfang an eine schwache Sauerstoffentwicklung statt; das entweichende Gas ist stark ozonisiert.

Wenn der Versuch eine Zeit lang im Gange war und der Elektrolyt sich mit $KClO_4$ gesättigt hat, so regnet von der Anode Perchlorat in feinen Krystallen auf den Boden des Bades herab.

Die Stromausbeute beträgt etwa 80 Proz.

In 100 Teilen Wasser lösen sich bei

0 Grad	0,7	Teile $KClO_4$.
50 „	6,4	
100 „	19,9	

Mit geringerem Spannungsaufwand und noch besserer Ausbeute lässt sich Kaliumperchlorat auf dem Umwege über das Natriumperchlorat herstellen.

Unter den nämlichen Versuchsbedingungen wie oben elektrolysiert man eine Lösung von 20 bis 50 g chlorsaurem Natrium in 100 g Wasser. Für den Versuch eignet sich technisches, kochsalzhaltiges Natriumchlorat ganz gut, wenn man die Lösung, falls sie durch Chlorverlust an der Anode alkalisch werden sollte, durch einige Tropfen Schwefelsäure ganz schwach sauer macht.

Die Stomausbeute an $NaClO_4$ übersteigt 90 Proz., bis der Gehalt an $NaClO_3$ im Elektrolyten auf 10 Proz. gesunken ist. Seiner Leichtlöslichkeit wegen lässt sich das Natriumperchlorat nur schwierig gewinnen; man setzt es deshalb in das sehr schwer lösliche Kaliumsalz um, indem man die aus der zugeführten Anzahl von ASt. leicht zu berechnende ungefähre Menge KCl in kalt gesättigter Lösung zugiebt und

nach einiger Zeit das ausgefallene $KClO_4$ absaugt; doch ist das derart gewonnene $KClO_4$ immer mit etwas $KClO_3$ verunreinigt.

Auch Baryumperchlorat lässt sich nach dem gleichen Verfahren darstellen, wie die Alkaliperchlorate. Man benutzt eine kaltgesättigte Lösung von käuflichem Baryumchlorat (etwa 320 g $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ im Liter), wobei eine kleine Verunreinigung mit $BaCl_2$ nicht schadet.

Die Stromausbeute übersteigt anfänglich 70 Proz., sinkt aber schliesslich auf 20 Proz., wenn 90 Proz. des Chlorates in Perchlorat umgewandelt sind. Die Löslichkeitsverhältnisse von Baryumchlorat und -Perchlorat in Wasser gestatten keine einfache Trennung. Dagegen lässt sich mittels Alkohols sehr leicht nahezu reines Baryumperchlorat mit einer Stoffausbeute von über 80 Proz. erhalten; man verdampft den Elektrolyten zur Trockene und zieht den Rückstand mit kochendem 99prozentigen Alkohol aus, welcher das Perchlorat ziemlich leicht, das Chlorat und Chlorid fast gar nicht löst; beim Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt das Baryumperchlorat.

Die elektrolytische Oxydation der Chlorate und Perchlorate beruht wohl auf der Umsetzung:

$$2\,ClO_3 + H_2O = HClO_4 + HClO_3,$$

wonach sich also zwei entladene Chlorsäuro-Anionen mit Wasser zu 1 Mol. Überchlorsäure und 1 Mol. Chlorsäure umsetzen, die mit dem von der Kathode kommenden Alkali Salze bilden.

Diese Reaktion beschränkt sich auf niedere Temperaturen; je wärmer der Elektrolyt wird, desto mehr tritt die gewohnte Umwandlung von Säureresten ein:

$$2\,ClO_3 + H_2O = 2\,HClO_3 + O$$

und nutzlose Sauerstoffentwicklung nimmt überhand auf Kosten der Oxydation des Chlorates. Schon bei 50 Grad findet nur noch untergeordnete Bildung von Perchlorat statt, und bei 100 Grad hat sie völlig aufgehört.

Die Reduktionswirkung der Kathode kommt kaum in Betracht, da bei gewöhnlicher Temperatur und hoher Stromdichte

weder Chlorate noch Perchlorate in neutraler Lösung eine nennenswerte kathodische Reduktion erleiden.

Die elektrolytische Überführung von Bromaten in Perbromate macht keine besonderen Schwierigkeiten, während dagegen die von Jodaten in Perjodate nur mangelhaft gelingt.

Perchlorate werden auf elektrochemischem Wege fabrikmässig hergestellt.

9. Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium aus schwefelsaurem Ammonium.

Litteratur: H. Marshall, B. **24**, c, 938 Ref. (1891). — Berthelot, Compt. rend. **114**, 876 (1892). — K. Elbs, J. pr. **48**, 185—188* (1893); Z. Elch. **2**, 162—163. — K. Elbs und O. Schönherr, Z. Elch. **1**, 417—420; **2**, 245—252. — A. R. Foster und E. F. Smith, C. **70**, II, 931 (1899).

Bad: In einem Becherglas steht eine poröse Thonzelle von 80 bis 150 ccm Inhalt; eine bleierne Kühlschlange umschliesst als Kathode die Thonzelle.

An.: Platindrahtspirale von 1 bis 2 qcm Oberfläche.

Kth.: Bleirohr mit angelötetem Kupferdraht für die Stromzufuhr.

D_A: 500 bis 1000 A auf 100 qcm.

D_K: Möglichst gering, um Spannung zu ersparen und überflüssige Wärmeentwicklung zu vermeiden.

Afl.: Kaltgesättigte Ammoniumsulfatlösung.

Kfl.: Mischung aus 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 bis 2 Vol. Wasser.

Es ist für gute Kühlung zu sorgen, und die Temperatur in der Anodenkammer soll sich immer zwischen 10 und 20 Grad halten, was man erreicht durch Speisung der Kühlschlange mit frischem Brunnenwasser oder besser Eiswasser. Die Anodenflüssigkeit hält man dadurch einigermassen gesättigt an Ammoniumsulfat, dass man in den Anodenraum ein mit diesem Salze gefülltes und mit einer Anzahl kleiner Löcher versehenes Probierglas einhängt.

An der Anode entwickelt sich ein langsamer Strom von stark ozonisiertem Sauerstoffgas; die Anode taucht bis zur halben Tiefe der Thonzelle ein.

Jeweils nach drei bis vier Stunden unterbricht man die Elektrolyse, filtriert den Inhalt der Thonzelle durch Glaswolle und streicht den Trichterinhalt auf poröse Thonplatten, während man das Filtrat durch Schütteln mit krystallisiertem Ammoniumsulfat wieder mit diesem Salze sättigt und dann in die Thonzelle zurückgiesst. Die Flüssigkeit im Kathodenraum wird durch Auswanderung von Schwefelsäure-Anionen und Einwanderung von Ammoniumionen neutralisiert und muss, bevor sie alkalisch wird, abgehebert und durch frische Schwefelsäure ersetzt werden. Anderseits verarmt die Anodenflüssigkeit durch Auswanderung der Ammoniumionen an Ammoniak und reichert sich durch Einwanderung von Schwefelsäure-Anionen an Schwefelsäure an; diese Veränderung wird durch die Abscheidung von überschwefelsaurem Ammonium und durch die zeitweilige Sättigung mit Ammoniumsulfat nicht ausgeglichen, weshalb man jeweils nach zwei Operationen in die Anodenflüssigkeit unter Eiskühlung so viel mit Ammoniumsulfat gesättigte Ammoniakflüssigkeit durch einen Trichter mit kapillarem Rohr einfliessen lässt, bis sie kaum mehr sauer reagiert. Eine hierbei allenfalls eintretende Fällung besteht aus Ammoniumpersulfat und wird samt der Lösung in die Thonzelle gegossen. Bei der ersten Operation ist die Abscheidung in der Thonzelle ziemlich gering, bei den späteren reichlich, weil eben, bevor Ausscheidung von festem Ammoniumpersulfat eintreten kann, erst die Lösung damit gesättigt sein muss; bei den späteren Beschickungen ist dies von vornherein der Fall. Nach der letzten Operation bewahrt man entweder die Anodenflüssigkeit für spätere Versuche auf oder man gewinnt das darin noch gelöste Persulfat durch vorsichtigen Zusatz einer mässig konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat in Gestalt einer krystallinen Fällung von Kaliumpersulfat. Sehr wichtig ist es, vor jeder Operation die Anode mit Wasser abzuspülen und kurz auszuglühen.

Die Stromausbeute übersteigt 70 Proz., die Stoffausbeute 60 Proz. Das Rohprodukt enthält als Hauptverunreinigung etwa 5 Proz. Ammoniumsulfat; man kann das Salz, freilich unter erheblichen Verlusten, rein und schön krystallisiert erhalten, wenn man Wasser von 50 Grad möglichst rasch mit dem Salze sättigt und es langsam auf tiefe Temperatur abkühlt. Ammoniumpersulfat lässt sich nur in völlig trockenem Zustande unzersetzt aufbewahren.

Zur quantitativen Bestimmung giesst man die Lösung von Persulfaten in einen Überschuss von stark saurer Ferroammoniumsulfatlösung und titriert mit Kaliumpermangnat zurück. Hierbei ist zu beachten, dass in der Kälte Mohrsches Salz durch Persulfate nicht augenblicklich, sondern erst im Laufe einiger Minuten oxydiert wird. Bei der Darstellung von Persulfaten entsteht in der Anodenkammer ausser diesen noch Wasserstoffsuperoxyd und Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds, welche sich wie Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat bestimmen lassen. Um den Gang der Versuche zu verfolgen, titriert man Proben der Anodenflüssigkeit also erst mit Kaliumpermanganat, dann reduziert man mit Mohrschem Salze und titriert mit Kaliumpermanganat zurück; auf diese Weise erfährt man erst den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, dann an Persulfat.

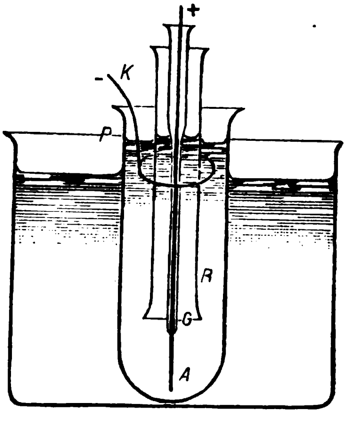


Fig. 7.

Mit dem oben beschriebenen Apparat lässt sich unter den nämlichen Bedingungen auch Kaliumpersulfat herstellen. Infolge der Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfates ist aber das Verfahren wenig ausgiebig, jedoch wegen der noch viel geringeren Löslichkeit des Kaliumpersulfats einfach und sicher. In kleinen Mengen

kann man überschwefelsaures Kalium leicht mittels des vorseitig abgebildeten Apparates (Fig. 7) gewinnen.

Ein weites Probierglas *P* enthält den Elektrolyten, gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in Schwefelsäure von 1,2 bis 1,3 spez. Gew.; die Anode *A*, ein Platindraht (vor jedem Versuch frisch auszuglühen!), grösstenteils umschlossen von einem ausgezogenen Glasrohr *G*, befindet sich unten, die Kathode *K*, eine Platindrahtschlinge oben, nahe der Flüssigkeitsoberfläche. Damit die an der Anode sich entwickelnden Sauerstoffblasen die Flüssigkeit aus der Umgebung der Anode nicht fortführen können zur Kathode, werden sie von dem trichterförmig erweiterten Glasrohr *R* aufgefangen und nach oben geleitet. Zur Kühlung wird der ganze Apparat in ein Becherglas mit kaltem Wasser eingesetzt. Als Stromdichte an der Anode eignet sich 100 A. auf 100 qcm. Bei einer Stromstärke von 1 bis 2 A. hat sich schon nach 10 Minuten ein dichtes Haufwerk von Kaliumpersulfat im untersten Teil des Bades angesammelt.

Die Bildung von Persulfaten an der Anode gründet sich darauf, dass in konzentrierteren Lösungen von Sulfaten, beispielsweise von Ammoniumsulfat, nicht bloss Anionen $\overline{\overline{SO_4}}$, sondern auch Anionen $NH_4\overline{SO_4}$ vorhanden sind und je grösser die Konzentration und die Stromdichte ist, desto ausgiebiger zur Entladung kommen. Diese entladenen Anionen reagieren nun nach zwei Richtungen: entweder setzen sie sich mit Wasser um:

$$\text{I.}\quad 2\,SO_2\Big\langle{ONH_4 \atop O-} + H_2O = 2\,O_2S\Big\langle{ONH_4 \atop OH} + O;$$

oder sie addieren sich zu Persulfat:

$$\text{II.}\quad 2\,O_2S\Big\langle{ONH_4 \atop O-} = O_2S\Big\langle{ONH_4 \atop O\text{———}}{NH_4O \atop O}\Big\rangle SO_2.$$

Hohe Anodenstromdichte begünstigt die Umsetzung II, und deshalb verwendet man bei der Darstellung der Persulfate sehr hohe Stromdichten.

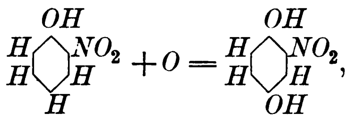
Mit der obigen Auffassung der Struktur stimmen die Eigenschaften der Persulfate gut überein; sie sind Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds.

Beim Erwärmen in wässeriger Lösung entwickeln die freie Säure wie ihre Salze Sauerstoff:

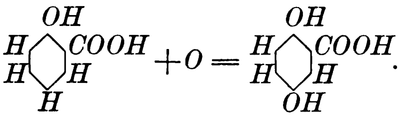
$$O_2S\begin{matrix} \diagup ONH_4 \qquad NH_4O \diagdown \\ \diagdown O \text{———————} O \diagup \end{matrix} SO_2 + H_2O = 2\,O_2S\begin{matrix} \diagup ONH_4 \\ \diagdown OH \end{matrix} + O;$$

ihre Darstellung verlangt deshalb niedere Temperatur.

Die Persulfate sind langsam wirkende, aber kräftige Oxydationsmittel, scheiden aus den Halogenwasserstoffsäuren die freien Halogene ab, oxydieren Alkohol zu Aldehyd, *o*-Nitrophenol zu Nitrohydrochinon,



Salicylsäure zu Hydrochinonkarbonsäure:



Da für manche Oxydationsvorgänge Persulfate besonders geeignet sind, so werden sie an mehreren Orten fabrikmässig hergestellt.

b) Versuche mit angreifbaren Anoden.

10. Kupferoxydul und Kupferoxyd aus Kupfer.

Litteratur: R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 436*.

Es werden zwei Bäder (I und II) hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet; beide enthalten Anoden aus Kupferblech und Kathoden aus Weissblech oder auch Schwarzblech, etwa 4 cm voneinander und vom Boden des Becherglases entfernt. Als Elektrolyt dient in I halbgesättigte Kochsalzlösung, in II halbgesättigte Natriumsulfatlösung. $D_A = D_K = 2$ bis 4 A.

In I scheidet sich zwischen den Elektroden lehmgelbes Kupferoxydulhydrat, in II blaugrünes Kupferoxydhydrat mit fast quantitativer Ausbeute ab.

Ändert man den Versuch derart ab, dass man von vornherein beide Bäder nahezu auf Siedehitze hält, so bildet sich in I ziegelrotes Kupferoxydul, in II schwarzes Kupferoxyd, wiederum nahezu quantitativ; das Kupferoxydul ist mitunter durch etwas metallisches Kupfer verunreinigt[1]).

Diesen Versuchen liegen folgende Vorgänge zu Grunde:

Die entladenen Anionen bilden in I Kupferchlorür, in II Kupfervitriol; das Chlorür löst sich in der Kochsalzlösung, das Sulfat in der Glaubersalzlösung und beide treffen im Elektrolyten mit der Natronlauge zusammen, welche sich in äquivalenter Menge an der Kathode bildet; dadurch regenerieren sich Kochsalz und Glaubersalz, während in I Cuprohydrat, in II Cuprihydrat ausfällt. In der Hitze anhydrisieren sich die Hydrate und man erhält Kupferoxydul, bezw. Kupferoxyd. Analog lassen sich in Kochsalz- oder Glaubersalzlösung Zinkoxydhydrat, Kadmiumoxydhydrat, Eisenoxydulhydrat aus den entsprechenden Metallen herstellen; Zinn in Chlorkaliumlösung liefert Orthozinnsäure, welche auf anderem Wege nur unbequem zu gewinnen ist. Um die Niederschläge nicht durch von Anoden und Kathoden abgefallene Teilchen zu verunreinigen, hüllt man die Elektroden in Baumwollgewebe ein.

Das Verfahren ist in vielen Fällen praktisch sehr brauchbar.

11. Bleiweiss aus Blei.

Litteratur: W. Borchers, Z. Elch. **3**, 482—485. — Luckow, D. R.-P. Nr. 91707*.

Elektrolyt: 12 g Natriumchlorat und 3 g Natriumkarbonat, gelöst in 1 Liter Wasser.

---

1) Die Ausführung des Versuches in der beschriebenen Form verdanke ich einer mir vor mehreren Jahren gemachten brieflichen Mitteilung von Dr. F. Oettel.

An. und Kth.: Bleiplatten, 10 cm voneinander und von dem Boden des Bades entfernt.

$D_A = D_K = 0,5$ A. auf 100 qcm.

Man elektrolysiert bei Zimmerwärme unter Einleiten eines langsamen, aus einer Spitze hinter der Kathode austretenden Kohlensäurestromes, so dass der Elektrolyt nicht durchgerührt wird. Das Bleiweiss wälzt sich in dichten Wolken an der Kathode herab auf den Boden des Bades. Die Ausbeute ist sehr gut.

Der Elektrolyt enthält in sehr verdünnter Lösung zwei Salze, eines zu $^4/_5$ der Gesamtmenge, dessen Anionen mit dem Anodenmetall ein lösliches Salz, Bleichlorat, bilden, folglich die Anode in Lösung bringen, und eines zu $^1/_5$ der Gesamtmenge, dessen Anionen ein unlösliches Salz, Bleikarbonat, erzeugen, also die Fällung bewirken. Durch dieses Verhältnis wird erreicht, dass das unlösliche Salz nicht unmittelbar auf der Anode, sondern in einiger Entfernung davon entsteht und sich deshalb nicht in Krusten auf der Anode festsetzt, sondern als gleichmässiges, sehr feines Pulver im Elektrolyten herabsinkt. Das an der Kathode auftretende Ätznatron wird durch die eingeleitete Kohlensäure stets wieder in Soda verwandelt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Bleichromat, basisches Kupferkarbonat, Kupferphosphat und andere unlösliche Salze von Schwermetallen erhalten.

Die elektrochemische Darstellung von Bleiweiss nach dem Luckowschen Verfahren hat sich in den Fabrikbetrieb eingebürgert.

12. Bleidisulfat (Plumbisulfat) aus Blei.

Litteratur: K. Elbs, Z. Elch. **6**, 47. — K. Elbs und F. Fischer Z. Elch. **7**, 343—346*.

Ein als Anodenraum dienendes, geräumiges Glasgefäss und eine darin aufgehängte Thonzelle als Kathodenraum werden mit reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,7 bis 1,8 gefüllt. Die Anoden bestehen aus zwei blanken Walzbleiplatten, die

Kathode aus einer Bleirohrschlange mit langen, über die Seiten des Glasgefässes heruntergebogenen Enden, welche mit Schläuchen zur Zu- und Abfuhr von Kühlwasser verbunden sind. (Die Gummischläuche dürfen nicht dem von den Anoden aufsteigenden ozonhaltigen Sauerstoffgase ausgesetzt sein, weil sie sonst undicht werden.) Man elektrolysiert mit einer Stromdichte von 2 bis 6 A. auf 1 qdm und hindert durch zeitweise Kühlung im Kathodenraum ein Ansteigen der Wärme im Anodenraum über 30 Grad. (Je höher die Temperatur ist, um so leichter findet Bleisuperoxydabscheidung durch hydrolytische Spaltung des Disulfates statt; zugleich nimmt die nutzlose Sauerstoffentwicklung zu, so dass praktisch bei etwa 40 Grad die zulässige obere Temperaturgrenze liegt.) Meist erscheint in der Anodenflüssigkeit bald eine weisse Trübung, und allmählich setzt sich auf dem Boden des Anodenraumes ein weisser Schlamm ab, rohes Plumbisulfat, während die blassgrünlichgelb gefärbte Flüssigkeit eine Lösung von Bleidisulfat in Schwefelsäure ist. Sollten sich während der Elektrolyse auf den Anodenplatten braune Flecke von Bleisuperoxyd bilden, so zieht man die Anoden aus der Flüssigkeit, wäscht sie mit angesäuerter Natriumnitritlösung, reibt sie mit Sand trocken und setzt sie wieder ein. Zweckmässig verwendet man eine reichliche Menge Anodenflüssigkeit; denn diese konzentriert sich während des Versuches, und ihre Leitfähigkeit nimmt um so rascher ab, je geringer die Menge ist. Man kann bei einiger Vorsicht übrigens während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit, wenn ihr Widerstand allzusehr gestiegen ist, verdünnen, indem man durch Kühlung die Temperatur möglichst erniedrigt und an der Gefässwand kalte, verdünnte Schwefelsäure unter dem Flüssigkeitsspiegel langsam zutreten lässt.

Nach einigen Stunden entfernt man aus dem Apparate die Thonzelle und die Elektroden, nachdem man etwa den Anoden aufsitzende Salze in die Säure hinein abgeschabt hat, rührt den Bodensatz auf und giebt den ganzen Inhalt des Anodenraumes

in eine gut schliessende Stöpselflasche. Hier setzt sich nach einigen Tagen der grösste Teil des Plumbisulfates als Schlamm zu Boden; an den Wänden und auf der Oberfläche des Schlammes scheidet sich oft eine beträchtliche Menge des Salzes in Gestalt weisser, undeutlich krystalliner Körner aus.

Die Stromausbeute schwankt und beträgt durchschnittlich 60 Proz. der theoretischen an unreinem Plumbisulfat.

Um das trockene Bleidisulfat zu erhalten, giesst man die Schwefelsäure ab und streicht den Schlamm auf Thonplatten, welche man über Schwefelsäure einige Stunden in den Exsiccator legt; dann überträgt man die Masse auf neue Thonplatten, lässt wieder einige Zeit im Exsiccator liegen und setzt dies Verfahren fort, bis man ein ganz trockenes Pulver erhält, welches sich beim Aufbewahren in trockener Luft nicht verändert. Die so gewonnene Substanz besteht zu 60 bis 85 Proz. aus Plumbisulfat; der Rest ist Plumbosulfat. Die körnig abgeschiedene Substanz ist viel reiner; man kann davon einigermassen grössere Mengen erhalten, wenn man vor Unterbrechung der Elektrolyse die Temperatur etwa eine Stunde lang auf 40 bis 50 Grad steigen lässt, die annähernd klare, blassgrüngelbe Anodenflüssigkeit abhebert und gut verstopft kalt stehen lässt. Das in der Wärme leichter lösliche Salz scheidet sich dann allmählich in körnigen Krusten aus, deren Gehalt an Bleidisulfat zwischen 85 bis 99 Proz. schwankt. Den am Boden des Anodenraumes abgelagerten Schlamm verarbeitet man auf gewöhnliche Weise.

Eine befriedigende Reinigung der Hauptmasse des Reaktionsproduktes ist bisher noch nicht gelungen.

Wenn die Bleidisulfatbildung richtig im Gange ist, gehen die Blei-Anoden gleichmässig in Lösung und werden dabei so blank, als ob sie frisch amalgamiert wären; sie gleichen in Farbe und Glanz eher blankem Zink als Blei.

Plumbisulfat ist ein ganz undeutlich krystallines Pulver, weiss, jedoch meist mit einem Stich nach grünlichgelb, schwer löslich mit blassgrüngelber Farbe in konzentrierter

Schwefelsäure und in Pyroschwefelsäure. Mit allen sonst üblichen Lösungsmitteln geht es entweder chemische Umsetzungen ein oder es löst sich nicht in denselben.

Wasser zersetzt das Plumbisulfat augenblicklich in Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, bezw. dessen Hydrate. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt um so rascher hydrolytische Spaltung, je verdünnter sie ist; bei etwa 1,650 bis 1,653 spez. Gew. und Zimmerwärme liegt die Grenze für diese Reaktion. Je konzentrierter die Schwefelsäure ist, desto stärker darf man erwärmen, beispielsweise mit Säure von 1,70 spez. Gew. bis auf 50 Grad, ehe Bleisuperoxyd sich abscheidet. In Säure vom spez. Gew. 1,80 und höher ist die hydrolytische Spaltung des Salzes ausgeschlossen; hier tritt bei etwa 100 Grad Sauerstoffentwicklung ein:

$$Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + SO_3 + O.$$

Plumbisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches in den meisten Fällen in der nämlichen Art, aber energischer, wie Bleisuperoxyd wirkt.

Die Bildung von Plumbisulfat an einer Blei-Anode in konzentrierter Schwefelsäure, während in verdünnter Schwefelsäure eine Haut von Bleisuperoxyd entsteht und die Blei-Anode weiterhin als unangreifbar gelten kann, ist leicht verständlich. Zunächst tritt jedenfalls immer Plumbosulfat auf:

$$Pb + SO_4 = PbSO_4.$$

Mag nun daraus im Sinne der Gleichung:

$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$$

Plumbisulfat oder direkt:

$$PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4$$

Bleisuperoxyd entstehen, auf alle Fälle erhält man nur Bleisuperoxyd, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, da in solcher Plumbisulfat sich hydrolytisch spaltet:

$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Sobald aber die Schwefelsäure konzentriert genug ist, um eine solche hydrolytische Spaltung zu verhindern, wird die sonst unangreifbare Blei-Anode Lösungsanode; denn statt einer

Oberflächenschicht von unlöslichem Bleisuperoxyd bildet sich jetzt in starker Schwefelsäure mässig lösliches Bleidisulfat, die Anode wird metallisch blank und wird verzehrt unter Erzeugung des Sulfates des vierwertigen Bleis.

13. Gewinnung von reinem Kupfer aus Messing.

Elektrolyt: 1 g Kupfervitriol, 1 g Zinkvitriol, 4 bis 8 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 300 ccm Wasser.

An.: Messingblech oder grosse Messingdrahtspirale.

Kth: Bleiblech, mit Sand abgerieben, auf der einen Seite mit Paraffin überzogen.

$D_A = 0,5$ bis 1 A. auf 100 qcm.

$D_K = 2$ bis 4 A.

Durch einen langsamen Strom von Kohlensäure wird der Elektrolyt in mässiger Bewegung gehalten; die Stromzufuhr darf nicht unter 10 ASt. betragen. Durch Biegen der Bleikathode lässt sich der Kupferniederschlag leicht als zusammenhängendes Blech ablösen; die Reinheit des ausgefällten Kupfers ist an der Reinheit seiner Farbe mit Sicherheit zu erkennen.

Man arbeite mit sehr verschiedenen Stromdichten, mit neutralen Lösungen, mit verschiedenen Konzentrationen, verschiedenem Mengenverhältnis an Zinksulfat und Kupfersulfat, um den Einfluss dieser Änderungen kennen zu lernen; die Beobachtung des Kupferniederschlags zeigt sofort an, wenn die Bedingungen zur Abscheidung reinen Kupfers nicht mehr vorhanden sind.

Messing hat eine sehr wechselnde Zusammensetzung und enthält im Mittel 60 Proz. Cu und 40 Proz. Zn, daneben oft etwas Blei und auch Eisen. Die an der Anode entladenen SO_4-Ionen erzeugen somit die Sulfate von Cu, Zn, Pb (und Fe). $PbSO_4$ scheidet sich an der Anode als Niederschlag aus — Anodenschlamm — und kommt nicht weiter in Betracht. In Lösung dagegen gehen die Kationen Cu^{++}, Zn^{++} und Fe^{++}; ausserdem sind in dem angesäuerten Elektrolyten reichlich H^+-Ionen vorhanden. Weitaus am leichtesten entladen

sich die *Cu*-Ionen, schwerer die *H*-Ionen und noch schwerer die *Fe*-, bezw. *Zn*-Ionen.

Bei einer bestimmten Stromdichte kommen nur Kupferionen zur Entladung; steigt die Stromdichte höher oder verarmt die Lösung an Kupfer, so dass die in unmittelbarer Nähe der Kathode vorhandenen *Cu*-Ionen für die Stromabgabe nicht mehr genügen, so tritt neben der Kupferabscheidung Wasserstoffentwicklung ein — der Kupferniederschlag bleibt noch rein — und erst wenn bei sehr hoher Stromdichte auch diese nicht mehr ausreichend zur Verfügung stehen, dann beginnen sich auch Zinkionen zu entladen — der Kupferniederschlag wird durch Zink verunreinigt, grau und schwammig.

Die Elektrolyse bietet also ein vorzügliches Mittel, um aus Kupferlegierungen reines Kupfer abzuscheiden und zwar unmittelbar in metallischem Zustande, eine Leistung, die kein anderes Verfahren bietet.

Bei der elektrolytischen Raffinierung des Kupfers wird von diesem Verhalten in grösstem Massstabe praktischer Gebrauch gemacht, ebenso bei der quantitativen Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege.

II. Beispiele aus der organischen Chemie.

a) Elektrolyse organischer Säuren.

Litteratur: H. Kolbe, A. **69**, 261* (1849). — Brazier u. Gosleth, A. **75**, 265. — Murray, B. **25** R., 492 (1892). — M. J. Hamonet, Compt. rend. **123**, 252*. — W. Löb, Z. Elch. **3**, 42. — C. Schall, Z. Elch. **3**, 83; **6**, 102. — C. Schall und R. Klien, Z. Elch. **5**, 256—259. — P. Rohland, Z. Elch. **4**, 120—123. — J. Petersen, Z. ph. Ch. **33**, 90—120*, 295—325*, 698—720. — K. Elbs, J. pr. **47**, 104 (1893). — K. Elbs und K. Kratz, J. pr. **55**, 502* (1897). — J. Troeger und E. Ewers, J. pr. **58**, 121 (1898); **59**, 464 (1899). — A. Kekulé, A. **131**, 79 (1864). — Aarland, J. pr. **6**, 256. — Crum Brown und J. Walker, A. **261**, 107—128* (1891);

274, 41—71* (1893). — G. Komppa, C. **70**, II, 1016 (1899). — J. Walker und W. Cormack, C. **71**, I, 770 (1900). — W. v. Miller und H. Hofer, B. **27**, 461 (1894); **28**, 2427—2438* (1895); Z. Elch. **4**, 56. — H. Hofer, B. **33**, 650—657 (1900).

Für die Elektrolyse organischer Säuren kommen nur ihre Salze, und zwar hauptsächlich die Alkalisalze, in Betracht; die freien Säuren sind meist sehr wenig elektrolytisch dissociiert und leiten deshalb äusserst schlecht. Über die Elektrolyse von Alkalisalzen einfacherer organischer Säuren sind ausgiebige Untersuchungen durchgeführt; die Vorgänge lassen sich alle aus einheitlichem Gesichtpunkte übersehen, die Ursachen für den Verlauf im einzelnen dagegen sind bisher erst zu einem kleinen Teile aufgedeckt. Ein Beispiel zeigt die wesentlichen Reaktionen, unangreifbare Elektroden vorausgesetzt, am klarsten:

Elektrolyse einer wässerigen Lösung von propionsaurem Kalium $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOK$.

Vorgang an der Kathode: $2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2$.

Vorgänge an der Anode:

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} + H_2O = 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + O.$$

$$\text{II. a)}\quad 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

$$\text{b)}\quad 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + CH_2 = CH_2 + CO_2.$$

$$\text{c)}\quad 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OCH_2 \cdot CH_3 \end{matrix} + CO_2.$$

Interesse haben hier nur die Vorgänge an der Anode; sie zerfallen in zwei Gruppen:

I. Umsetzung der entladenen Anionen mit dem Lösungswasser; es regeneriert sich Säure, gerade wie dies bei den meisten anorganischen Säuren der Fall ist, und Sauerstoff wird verfügbar; dieser entweicht

teilweise gasförmig, bedingt jedoch auch durch Oxydation Nebenreaktionen, deren Art und Betrag von der chemischen Natur des Elektrolyten, sowie von Temperatur, Konzentration und ähnlichen Umständen abhängt.

II. Gegenseitige Einwirkung der entladenen Säure-Anionen in dreierlei Weise:

a) Zwei Anionen spalten ihre Carboxylreste als zwei Mol. Kohlensäure ab; die Kohlenwasserstoffreste lagern sich aneinander zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, aus Propionsäure beispielsweise entsteht Butan.

b) Zwei Anionen reagieren derart, dass das eine Kohlensäure abspaltet, das andere dem so entstandenen Kohlenwasserstoffrest noch ein *H*-Atom entzieht und damit sich zur Säure regeneriert, wodurch aus dem ersten Anion ein ungesättigter Kohlenwasserstoff sich bildet. Somit entsteht aus Propionsäure Äthylen.

c) Zwei Anionen setzen sich so um, dass das eine Kohlensäure abspaltet und dann als Alkylrest an das andere sich anlagert, dieses zu einem Mol. Ester ergänzend. Es entsteht also der Ester der Säure mit dem Alkohol der nächst niederen Reihe, aus Propionsäure Propionsäureäthylester.

Diese unter I und II aufgestellten Reaktionsgleichungen umfassen thatsächlich alle Beobachtungen, welche bisher bei der Elektrolyse von Alkalisalzen organischer Säuren gemacht worden sind. Was sonst noch an Stoffen aufgefunden worden ist, muss angesehen werden als Produkt weitergehender Umsetzung zwischen den ersten typischen Reaktionsprodukten.

Die Anwendung der Reaktionsgleichungen auf verwickeltere Fälle macht keine Schwierigkeiten. Nehmen wir beispielsweise das Kaliumsalz des sauren Malonsäureäthylesters

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOK\end{matrix}\right.;$$

Ester sind keine Elektrolyte, folglich beteiligt sich die veresterte Carboxylgruppe nicht bei der Elektrolyse, sondern nur die zur Salzbildung verwendete; wenn Umsetzung nach Gleichung IIa eintritt, muss Bernsteinsäurediäthylester entstehen:

$$2\,CH_2\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COO\end{matrix}\right. = \begin{matrix}COOC_2H_5\\ \diagup \\ CH_2\\ | \\ CH_2\\ \diagdown \\ COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,CO_2.$$

Dies ist auch wirklich der Fall. Das Beispiel Nr. 17, die Darstellung von Adipinsäurediäthylester aus dem Kaliumsalz des sauren Bernsteinsäureäthylesters ist ein schöner Beleg für diesen Vorgang im Sinne der Gleichung IIa, ebenso in einfacherer Weise die Darstellung von Aethan aus essigsaurem Natrium nach Beispiel Nr. 14. Die Reaktion IIb ist vertreten in Beispiel Nr. 15 durch die Gewinnung von Aethylen aus Propionsäure, IIc in Beispiel Nr. 16, Darstellung von Trichloressigsäure-Trichlormethylester aus Trichloressigsäure.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten: Unter welchen Bedingungen tritt die eine oder die andere der unter I und II veranschaulichten Umsetzungen ein? Auch hier lässt sich noch eine allgemeine Regel aufstellen.

Wenn die Salzlösung verdünnt oder die Stromdichte niedrig ist oder beides zugleich zutrifft, so sind die Verhältnisse für das Zustandekommen von Fall I günstig, da die Reste vorwiegend nicht auf ihresgleichen, sondern auf Wassermoleküle treffen; ist dagegen die Lösung konzentriert, die Stromdichte hoch, so sind die entladenen Ionen auf einen kleinen Raum zusammengedrängt und die Wahrscheinlichkeit gross, dass sie nicht auf Wassermoleküle, sondern auf ihresgleichen treffen und unter sich nach IIa, b, c reagieren.

Ferner begünstigt hohe Temperatur die Umsetzung der Reste mit Wasser im Sinne von I, niedere Temperatur dagegen die im Sinne von II; dieser Einfluss ist so gross, dass bei 100 Grad fast quantitativ Fall I sich verwirklicht, einerlei, wie die sonstigen Versuchsbedingungen sind.

Schliesslich kommt noch die chemische Natur der Säuren wesentlich in Betracht. Säuren der aromatischen Reihe reagieren ausnahmslos nur oder fast nur nach I, Säuren der Fettreihe je nach Lage der oben besprochenen Bedingungen überwiegend nach I oder nach II. Tritt Umsetzung nach II ein, so ist es in der Hauptsache von der Natur der Säure, kaum von anderen Umständen abhängig, ob die Reaktion wesentlich nach II a, b oder c verläuft, ob man also ein Paraffin, ein Olefin oder einen Ester als Hauptprodukt erhält. Scheinbare Abweichungen erklären sich ohne Schwierigkeit aus der chemischen Natur der betreffenden Stoffe, wofür das Verhalten der Bernsteinsäure und der Essigsäure als Beispiel dienen kann. Bernsteinsaures Natrium reagiert bei der Elektrolyse unter geeigneten Versuchsbedingungen hauptsächlich nach II a, jedoch ist das Produkt kein Paraffin, sondern ein Olefin, nämlich Aethylen:

$$2\begin{array}{l}CH_2\cdot COO\\ \vert\\ CH_2\cdot COO\end{array} = 2\begin{array}{l}CH_2\\ \Vert\\ CH_2\end{array} + 4\,CO_2.$$

Zweifellos rührt dies daher, dass der nach Abspaltung von Kohlensäure übrig bleibende Rest $\begin{array}{l}CH_2 - CH_2\\ \vert \qquad\quad \vert\end{array}$ für sich in Gestalt von Äthylen existenzfähig ist, wodurch die Aneinanderlagerung zweier Kohlenwasserstoffreste zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff wegfällt.

Umgekehrt liegt die Sache bei der Essigsäure; diese liefert als normales Hauptprodukt im Sinne von II a Äthan:

$$2\,CH_3\cdot COO = CH_3\cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Daneben ganz untergeordnet Äthylen. Dieses Nebenprodukt muss wohl dem Umstande zugeschrieben werden, dass ein Teil der entladenen Anionen sich nach II b umsetzt:

$$2\,CH_3 \cdot COO = CH_2 + CH_3 \cdot COOH + CO_2.$$

Nun ist aber Methylen CH_2 nicht existenzfähig, und bei allen bekannten chemischen Reaktionen, welche Methylen liefern sollten, erhält man statt dieses Stoffes das nächste Homologe, Äthylen $CH_2 = CH_2$; dies gilt auch für die Elektrolyse.

Keinerlei Regelmässigkeit hat sich bisher auffinden lassen für den Eintritt der einen oder der anderen der als a, b und c unter II eingereihten Reaktionen. In dieser Beziehung lassen sich die Ergebnisse durchaus nicht vorhersehen. Im strengen Sinn homologe Säuren verhalten sich ganz verschieden, Isomere dagegen manchmal völlig gleichartig. So liefert Essigsäure als Hauptprodukt nach Ia Äthan, ihr nächstes Homologes, die Propionsäure, gänzlich abweichend, nicht etwa n-Butan, sondern nach Ib Äthylen; die beiden strukturverschiedenen Buttersäuren $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CH \cdot COOH$ dagegen verhalten sich gleichartig und liefern neben wenig Hexanen (Ia) Propylen $CH_3 \cdot CH = CH_2$ (Ib). Während anderseits die Essigsäure zu über 90 Proz. nach Ia reagiert und nur spurenweise nach Ic, entstehen bei ihrem unmittelbaren Abkömmling, der Trichloressigsäure, kaum Spuren des so beständigen Hexachloräthans $CCl_3 \cdot CCl_3$ (Ia), sondern reichlich Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl_3 \cdot COOCCl_3$ (Ic).

14. Äthan aus essigsaurem Natrium.

$$2\,CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

In einem Becherglase steht als Kathode ein Cylinder aus Nickel- oder Kupferdrahtnetz; dieser umschliesst eine Thonzelle mit einer Platindrahtspirale oder einem kleinen Platinblech als Anode. In das obere Viertel der Thonzelle ist ein lose passendes, weites Glasrohr mit Gips eingekittet und mit einem Gummistöpsel verschlossen, welcher die Stromleitung für die Anode, ein Gasableitungsrohr und ein Thermometer trägt. Das Anodengas durchstreicht erst einen Geislerschen Kali-

Apparat zum Abfangen und Wägen der Kohlensäure und wird dann über Wasser aufgefangen.

Als Anoden- und Kathodenflüssigkeit dient eine in der Kälte nahezu gesättigte wässerige Lösung von Natriumaceta welche mit einigen Kubikcentimetern Eisessig angesäuert ist. Hohe Stromdichte an der Anode ist günstig; sie soll mindestens

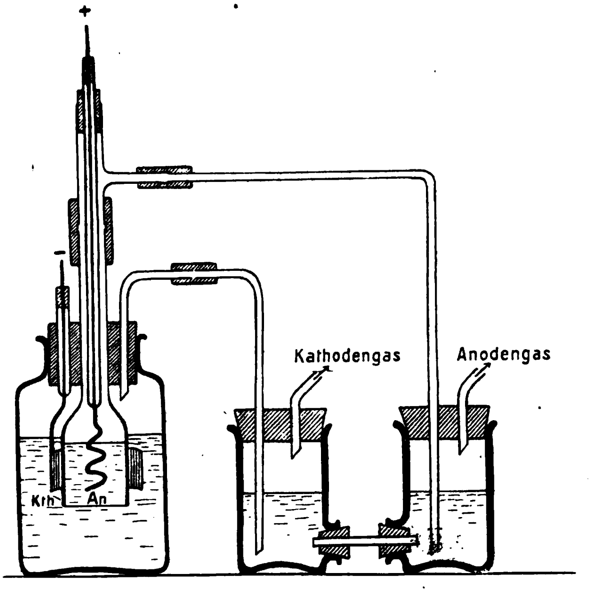


Fig. 8.

50 A., besser aber über 100 A. auf 100 qcm betragen. (Bei der beschriebenen Versuchsanordnung arbeitet die Anode beidseitig!)

Durch gute Kühlung muss ein Ansteigen der Temperatur in der Anodenkammer über 20 Grad verhindert werden; die Stromausbeute an Äthan beträgt etwa 90 Proz., sinkt aber schon bei 30 bis 40 Grad auf rund 60 Proz. und bei 100 Grad auf 1 Proz.

Beabsichtigt man Wasserstoff und Äthan gemischt aufzufangen, so fällt die Thonzelle weg; als Bad verwendet man

ein weithalsiges Glas, durch dessen Stöpsel die Stromleitungen für Anode und Kathode, sowie ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr führen. Der innere Widerstand des Apparates ist geringer, die Wärme-Entwicklung also schwächer und überdies die Kühlung wirksamer.

Übrigens lassen sich auch ohne eine Thonzelle die Gase von der Anode und Kathode durch geeignete Vorrichtungen getrennt auffangen; da ein derartiges Hilfsmittel öfters von Nutzen sein kann, so veranschaulicht die Fig. 8 eine zweckmässige Ausführung, die ohne Beschreibung verständlich ist[1]).

Ein Nachteil dieses Apparates ist der grosse schädliche Raum; man kann ihn deshalb nur verwenden bei länger dauernden Elektrolysen, andernfalls sind die Gase stark durch beigemischte Luft verunreinigt.

15. Äthylen (Äthylenbromid) aus propionsaurem Natrium.

$$2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + CH_2 = CH_2 + CO_2.$$

Ein weithalsiges Glas enthält als Elektrolyten eine Lösung von 30 g Natriumpropionat und 25 g Propionsäure in 80 g Wasser; als Verschluss dient ein Gummistopfen, durch welchen eine Anode aus Platindraht, eine Kathode aus Platinblech, ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr führen; an dieses schliesst sich eine Waschflasche mit Kalilauge zum Abfangen der Kohlensäure, eine weitere Waschflasche oder besser eine grosse Winklersche Absorptionsschlange, beschickt mit 15 ccm Brom und etwas Wasser zur Überführung des Äthylens in Äthylenbromid und schliesslich eine kleine Waschflasche mit etwas Natriumbisulfitlösung oder Natronlauge. D_A : 100 A. auf 100 qcm; D_K beliebig.

---

1) Das Prinzip dieses Apparates habe ich vor einigen Jahren einer französischen Veröffentlichung von Ch. Renard entnommen, welcher die Vorrichtung treffend „compensateur hydraulique" nennt; an Ort und Zeit der Veröffentlichung erinnere ich mich nicht mehr. D. V.

Bad und Bromschlange werden in Kühlwasser eingetaucht; die Temperatur im Bade darf jedoch ohne Schaden bis auf 40 Grad steigen.

Nach Beendigung des Versuches — es sind 15 bis 20 A St. zuzuführen — wird der Inhalt des Bromgefässes mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und hierauf destilliert, wobei man den zwischen 127 bis 132 Grad übergehenden Anteil als Äthylenbromid auffängt und wiegt. Die Stromausbeute an Äthylen schwankt zwischen 36 bis 54 Proz. der Theorie. Mit dem Wasserstoff entweicht aus der letzten Waschflasche n-Butan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, dessen Menge aber nur wenige Prozent (0,5 bis 10) beträgt.

16. Trichloressigsäuretrichlormethylester aus einer Mischung von trichloressigsaurem Natrium und Zink.

$$2\,CCl_3 \cdot COO = CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OCCl_3 \end{matrix} + CO_2.$$

Kfl.: Kochsalzlösung.

Afl.: 30 g Trichloressigsäure, gelöst in 100 g Wasser und gesättigt mit einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen wasserfreier Soda und kohlensaurem Zink.

Bad: Becherglas mit einer Thonzelle, die eine Anode aus Platinblech enthält und umschlossen wird von einer cylindrischen Kathode aus Platin oder auch aus Blei.

D_A = 40 bis 50 A. auf 100 qcm; D_K beliebig. Stromstärke 2 bis 4 A.

Gute Kühlung, am besten mit Eiswasser, ist notwendig.

Jeweils nach einer Viertelstunde unterbricht man die Elektrolyse, filtriert den in Form weisser Krystallkrusten auf der Anode und dem Boden der Thonzelle ausgeschiedenen Ester ab und streicht ihn auf trockene Thonplatten. Nach drei- bis viermaliger Elektrolyse ist die Anodenflüssigkeit unbrauchbar geworden, eignet sich aber besser als die Kochsalzlösung

zur Kathodenflüssigkeit, falls der Versuch fortgesetzt wird. Die Stromausbeute am Ester beträgt 10 bis 30 Proz. der theoretischen.

Trichloressigsäuretrichlormethylester schmilzt bei 34 Grad. In Wasser ist er unlöslich, wird aber rasch zersetzt:

$$CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCCl_3 \end{matrix} + H_2O = CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} + COCl_2 + HCl.$$

Da er von seiner Darstellung her nass ist und durch Abpressen sich nicht ganz vom Wasser befreien lässt, auch mit den üblichen Trocknungsverfahren nicht getrocknet werden kann, weil die Zersetzung rascher fortschreitet als die Trocknung, so kann man ihn nicht aufbewahren. Vom grössten Teil des anhängenden Wassers vermag man den Ester rasch zu befreien, indem man ihn in Petroläther oder Benzol löst und diese Lösung durch ein trockenes Filter giesst; beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert der Ester gut, zersetzt sich aber bald durch die unvermeidlichen Spuren anhängender Feuchtigkeit. Mit einer ätherischen Lösung von wenig absolutem Alkohol reagiert die Verbindung heftig:

$$CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCCl_3 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

$$= CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + Cl\,C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Beim Erwärmen mit Alkohol geht sekundär der Chlorameisensäureester in Kohlensäureester über, so dass in diesem Falle die Gleichung gilt:

$$CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OCCl_3 \end{matrix} + 3\,C_2H_5OH$$

$$= CCl_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + CO\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + 3\,HCl.$$

17. Adipinsäurediäthylester aus dem Kaliumsalz des sauren Bernsteinsäureäthylesters.

$$2\begin{array}{l}CH_2\cdot COO\,C_2H_5\\ |\\ CH_2\cdot COO\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\cdot COO\,C_2H_5\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\cdot COO\,C_2H_5\end{array} + 2\,CO_2.$$

Ein schlankes, höchstens zur Hälfte gefülltes Becherglas enthält als Elektrolyt 40 bis 60 ccm einer konzentrierten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des sauren Bernsteinsäureäthylesters (1,5 Teile Salz auf 1 Teil Wasser), als Anode eine Platinspirale, als Kathode ein Platinblech.

$D_A = 50$ bis 100 A. auf 100 qcm, D_K beliebig. Das Bad muss gut gekühlt werden. Der etwas dickflüssige Elektrolyt schäumt mitunter stark während des Versuches; es entweichen nach Melonen riechende Gase und der Adipinsäureester schwimmt als Oelschicht auf der wässrigen Lösung. Man führt mindestens 15 ASt. zu, trennt das Öl von der Lösung, wäscht es mit Wasser, trocknet und erwärmt es einige Zeit auf 100 bis 110 Grad, wodurch es seinen durchdringenden Geruch verliert und annähernd rein wird. Eine völlige Reinigung lässt sich durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum erzielen.

Die niedriger siedenden Anteile enthalten Akrylsäureäthylester $CH_2 = CH\cdot COO\,C_2H_5$ (Sdp. 101 Grad). Stromausbeute an Adipinsäurester 30 bis 35 Proz.

Darstellung des Bernsteinsäureesterkaliumsalzes aus Bernsteinsäure.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l}CH_2\cdot COOH\\ |\\ CH_2\cdot COOH\end{array} + 2\,C_2H_5\,OH = 2\,H_2\,O + \begin{array}{l}CH_2\cdot COO\,C_2H_5\\ |\\ CH_2\cdot COO\,C_2H_5\end{array}.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l}CH_2\cdot COO\,C_2H_5\\ |\\ CH_2\cdot COO\,C_2H_5\end{array} + KOH = C_2H_5\,OH + \begin{array}{l}CH_2\cdot COO\,C_2H_5\\ |\\ CH_2\cdot COOK\end{array}.$$

I. 300 g Bernsteinsäure, 500 ccm Alkohol (96 Proz.) und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten auf ein Gemisch von 500 g gestossenem Eis oder Schnee und 150 g Krystallsoda gegossen, im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, rasch mit wenig Eiswasser gewaschen, getrocknet und destilliert, wobei der zwischen 210 und 220 Grad übergehende Anteil als Bernsteinsäureäthylester aufgefangen wird. Ausbeute: 90 Proz. der angewandten Bernsteinsäure.

II. 150 g Bernsteinsäurediäthylester werden mit 100 ccm Alkohol verdünnt und mit einer alkoholischen Lösung von 48 g Stangenkali versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und scheidet einen Salzbrei ab; nach dreistündigem Stehen wird die Mischung unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade bis fast zum Trocknen verdampft, dann mit wenig (etwa 100 bis 150 ccm) Wasser aufgenommen, mit wenig Äther zur Entfernung von unverändertem Bernsteinsäureester ausgezogen und schliesslich noch etwas eingedampft. Diese konzentrierte, mit bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalium verunreinigte Lösung von Bernsteinsäureesterkalium dient zur Elektrolyse.

b) Elektrochemische Reduktionsverfahren.

I. Elektrochemische Reduktion von aromatischen Nitrokörpern.

Litteratur: K. Elbs, J. pr. **43**, 39—46 (1891). — Haeussermann. Ch.-Ztg. **17**, 129; 209 (1893). — K. Elbs, Ch.-Ztg. **17**, 209 (1893). — L. Gattermann und Koppert, Ch.-Ztg. **17**, 210 (1893). B. **26**, 2810 (1893). — L. Gattermann, B. **26**, 1844—1856 (1893)*; **27**, 1929 (1894); **29**, 3034, 3037, 3040 (1896)*. — A. A. Noyes und A. A. Clement, B. **26**, 990—992 (1893)*. — A. A. Noyes und Dorrance, B. **28**, 2349 (1895). — K. Elbs, Z. Elch. **2**, 472—475; **4**, 87—88; Ch.-Ztg. **22**, 332 (1898); Z. Elch. **7**, 119—120, 133—138*, 141—146*; Z. ang. Ch. 1899, 389—392. — K. Elbs und O. Kopp, Z. Elch. **5** 108—110* — K. Elbs und R. Illig, Z. Elch. **5**, 111—113, — K. Elbs und B. Schwary, Z. Elch. **5**, 113—115; J. pr. **63**, 562—568 (1901). — A. Rohde, Z. Elch. **5**, 322—324; **7**, 328—332; 338—341. — K. Elbs und F. Silbermann, Z. Elch. **7**, 589—591*. — A. Chilesotti, Z. Elch. **7**, 768—773*. — Haeussermann, Z. ang. Ch., 1901, 380. — W. Löb, Z. Elch. **2**, 529—533; **3**, 45—48,

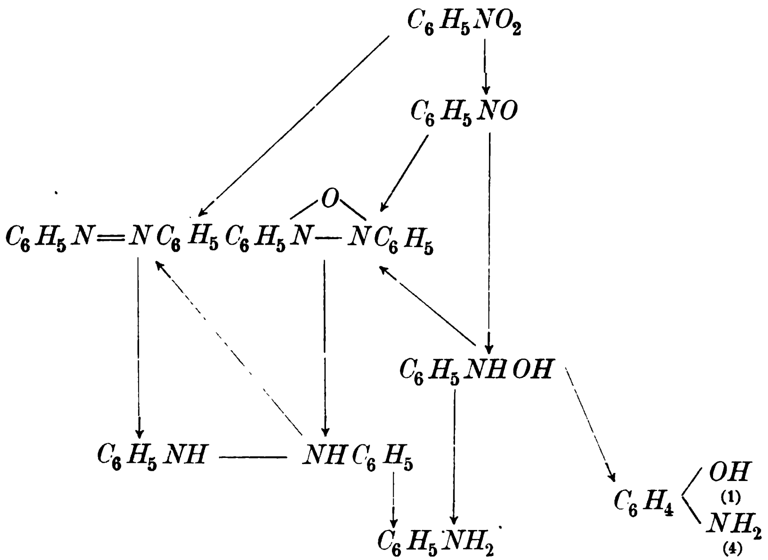
471; **4**, 428—437; **5**, 456—462; **7**, 320—328; 333—338*; Z. ang. Ch. 1896, 239; Z. ph. Ch. **34**, 641—668 (1900); B. **29**, 1390, 1894 (1896); **31**, 2201 (1898). — Kauffmann und Hof, Ch.-Ztg. **20**, 542 (1896). — F. Haber, Z. Elch. **4**, 506—513*; Z. ang. Ch. 1900, 433—439. — F. Haber und Schmidt, Z. ph. Ch. **32**, 271—287 (1900)*; Z. Elch. Ref. **6**, 512. — Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. Nr. 75260, 105501. — Straub, D. R.-P. Nr. 79731. — Anilinölfabrik A. Wülfing D. R.-P. Nr. 100233, 100234*, 108427*. — W. Löb, D. R.-P. Nr. 99312, 100610, 116467. — C. F. Boehringer & Söhne und C. Messinger, D. R.-P. Nr. 109051. — Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer D. R.-P. Nr. 116871. — C. F. Boehringer & Söhne D. R.-P. Nr. 116942*; 117007*.

Das umfangreiche Gebiet der elektrochemischen (und chemischen) Reduktion aromatischer Mononitrokörper übersieht man am besten an der Hand des Schemas, welches F. Haber auf Grund eigener und bereits vorliegender fremder Versuche für den Reduktionsverlauf beim Nitrobenzol aufgestellt hat. Zahlreiche, von verschiedenen Seiten ausgeführte Untersuchungen haben erwiesen, dass man dieses Schema auf beliebige andere aromatische Mononitrokörper übertragen und ihm somit allgemeine Geltung zuschreiben darf. Freilich ist das nicht so zu verstehen, als ob nun die Reduktionsprodukte anderer Nitrokörper in quantitativer oder auch nur in qualitativer Hinsicht jeweils denen des Nitrobenzols entsprächen. Aber man ist auf Grundlage des Haberschen Schemas im stande, entweder unmittelbar anzugeben oder durch Versuche in gewiesener Richtung festzustellen, welches die Ursachen der Abweichung im einzelnen Falle sind. Das nebenstehend wiedergegebene Schema veranschaulicht alle wesentlichen Vorgänge bei der Reduktion des Nitrobenzols:

(Hierin bedeuten die senkrechten Pfeile elektrochemische Reduktionsvorgänge, die schrägen Pfeile dagegen rein chemische Umsetzungen.)

Primäre Reduktionsprodukte sind also, vom Nitrobenzol ausgehend, Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Anilin:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2.$$



Nitrosobenzol ist noch leichter reduzierbar als das Nitrobenzol, wird also rasch zu Phenylhydroxylamin reduziert; dieses ist in mässig saurer Lösung ziemlich beständig und wird zu Anilin weiter reduziert. Deshalb erhält man bei kräftiger Reduktion in mässig saurer Lösung ohne leicht fassbare Zwischenprodukte aus der Nitrogruppe NO_2 die Amidogruppe NH_2, aus dem Nitrokörper das entsprechende Amin. (Beispiel Nr. 18.)

Ist die Lösung sehr stark sauer, so erfolgt mit beträchtlicher Geschwindigkeit die rein chemische Umlagerung des Phenylhydroxylamins zum isomeren *p*-Aminophenol:

$$C_6H_5NHOH = C_6H_4 \langle {OH \atop (1)} \atop {NH_2 \atop (4)} ,$$

das keiner weiteren Reduktion mehr unterliegt. (Beispiel Nr. 19.)

Wie weit daneben noch Anilin auftritt, dadurch, dass Phenylhydroxylamin, bevor es der Umlagerung anheimfällt, reduziert wird, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Ist die Lösung alkalisch, so stellen sich zwei neue, vom Phenylhydroxylamin ausgehende und zum Azoxybenzol führende Reaktionen ein:

$$1.\quad C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N\overset{O}{\frown}NC_6H_5 + H_2O.$$

$$2.\quad 3\,C_6H_5NHOH = C_6H_5N\overset{O}{\frown}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Die Umsetzung zwischen Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol (1) verläuft in Gegenwart von freiem Alkali so rasch, dass das nur langsam reduzierbare Phenylhydroxylamin für eine weitergehende Reduktion nicht mehr in Betracht kommt, wodurch also die Reduktion aus der Richtung zum Amin ganz heraus und in die Richtung zur Azoreihe gedrängt wird. Die Gleichung (2) verwirklicht sich meist nur ganz nebensächlich. An Stelle des Phenylhydroxylamins als Angriffspunkt weitergehender Reduktion ist jetzt Azoxybenzol getreten, welches zu Hydrazobenzol reduziert wird. Dies ist der wesentliche sekundäre Reduktionsvorgang, der in der Hauptsache hierbei stehen bleibt, da Hydrazobenzol nur sehr träge zu Anilin sich weiter reduziert.

In Gestalt des Hydrazobenzols kommt nun aber ein Stoff ins Spiel, der, solange noch Nitrobenzol vorhanden ist, mit diesem sich rasch umsetzt zu Azobenzol und Azoxybenzol:

$$3.\quad 3\,C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2$$

$$= 3\,C_6H_5N = NC_6H_5 + C_6H_5N\overset{O}{\frown}NC_6H_5 + 3\,H_2O,$$

und ausserdem in Berührung mit Alkali durch Luftsauerstoff lebhaft zu Azobenzol oxydiert wird:

$$4.\quad C_6H_5NH - NHC_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5N = NC_6H_5.$$

Beide Umsetzungen sind die Quelle des Azobenzols, das weder direktes noch indirektes Reduktionsprodukt ist, und ihrer vereinten Wirkung ist es zu verdanken, dass bei geeigneter Arbeitsweise leicht vorzügliche Ausbeuten an Azobenzol erhalten werden.

Man kann also den durch das Schema angedeuteten Verlauf der Reduktion eines aromatischen Nitrokörpers am Beispiel des Nitrobenzols durch Gleichungen folgendermassen ausdrücken:

I. Reduktion in mässig saurer Lösung, Reihenfolge der primären Reduktionsprodukte, von welchen gewöhnlich nur das Endprodukt leicht zu fassen ist:

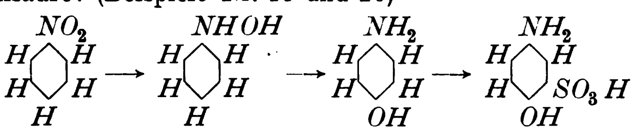
1. $C_6H_5NO_2 + 2H = H_2O + C_6H_5NO.$
2. $C_6H_5NO + 2H = C_6H_5NHOH.$
3. $C_6H_5NHOH + 2H = H_2O + C_6H_5NH_2.$

(Beispiel Nr. 18.)

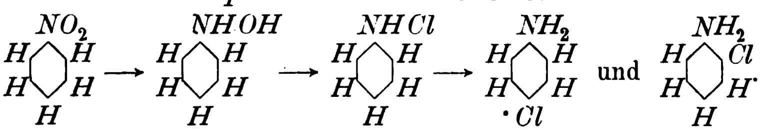
II. Reduktion in stark saurer Lösung; es verwirklichen sich in der Hauptsache nur die beiden Gleichungen I, 1 und 2, da durch die unter der Einwirkung starker Säure rasch verlaufende Umlagerung des Phenylhydroxylamis in p-Aminophenol:

$$C_6H_5NHOH = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \; (1) \\ \diagdown NH_2 \; (4) \end{matrix}$$

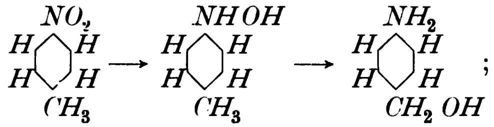
ein nicht weiter reduzierbarer Stoff erzeugt wird, der als Endprodukt auftritt. Diese molekulare Umlagerung ist aber im allgemeinen nur möglich, wenn die p- oder o-Stellung zur ursprünglichen Nitrogruppe frei ist, und auch dann treten oft Nebenreaktionen durch den Einfluss der Säuren ein. So entsteht aus Nitrobenzol in Schwefelsäure p-Aminophenol und daneben durch gleichzeitige Sulfonierung p-Aminophenol-o-Sulfonsäure: (Beispiele Nr. 19 und 20)

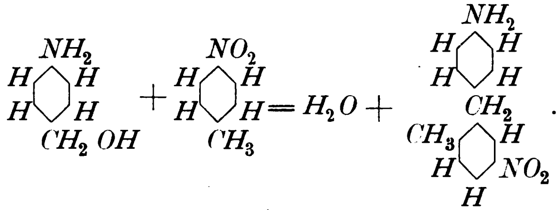


oder in Salzsäure p-Chloranilin und o-Chloranilin:

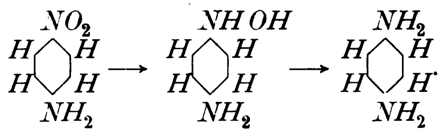


Beim *p*-Nitrotoluol (*p*-Tolylhydroxylamin) tauscht ein *H*-Atom der Methylgruppe seinen Platz mit dem *OH*, es entsteht folglich *p*-Aminobenzylalkohol, der sich in Gegenwart von starker Schwefelsäure mit noch unverändertem *p*-Nitrotoluol zu *p*-Aminophenyl-*m*-Nitro-*o*-Tolylmethan kondensiert:





Erfolgt keine molekulare Umlagerung, so werden die Hydroxylamine normal zu Aminen reduziert:



Durch zweckmässige Kondensation während des Versuches lässt sich die Umlagerung des Hydroxylamins verhindern und der sichere Nachweis führen, dass die Aminophenole sekundäre Umlagerungsprodukte zunächst entstandener Hydroxylamine sind; so bildet sich bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols in Gegenwart von Benzaldehyd Benzylidenphenylhydroxylamin, welches unter den Versuchsbedingungen beständig ist und ohne Schwierigkeit gewonnen werden kann: (Beispiel Nr. 21) $C_6 H_5 NO_2 + C_6 H_5 CHO + 4 H$

$$= 2 H_2 O + C_6 H_5 N \overset{O}{—} CH \cdot C_6 H_5.$$

III. In alkalischer Lösung verwirklichen sich wie in saurer die beiden Gleichungen I, 1 und 2, es entstehen Nitrosokörper und Hydroxylamin; dieses wird der weiteren Reduktion

entzogen durch rasch verlaufende Kondensation zu Azoxybenzol, und zwar wesentlich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = H_2O + C_6H_5\overbrace{N - N}^{O}C_6H_5.$$

Während nun weitere Mengen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin reduziert und durch Kondensation in Azoxybenzol übergeführt werden, unterliegt auch dieses der Reduktion, nämlich zu Hydrazobenzol; doch kann sich dasselbe, solange noch Nitrobenzol im Elektrolyten vorhanden ist, nicht anhäufen, da es fortlaufend durch den Nitrokörper zu Azobenzol neben Azoxybenzol oxydiert wird nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2$$

$$= 3\,H_2O + 3\,C_6H_5N = NC_6H_5 + C_6H_5\overbrace{N - N}^{O}C_6H_5.$$

Azobenzol unterliegt keiner weiteren Umsetzung und wird auch nur langsam zu Hydrazobenzol reduziert, dieses aber in alkalischer Flüssigkeit durch Luftsauerstoff rasch zu Azobenzol zurückoxydiert, so dass Azobenzol und Azokörper überhaupt leicht mit vorzüglicher Ausbeute gewonnen werden können. Für das Azoxybenzol trifft das im allgemeinen nicht zu, die elektrolytische Reduktion eignet sich für die Darstellung von Azoxyverbindungen nur unter besonderen Umständen, wie ja aus dem Obigen klar hervorgeht. (Beispiele: Azoverbindungen: Nr. 26, 27 und 28; Azoxyverbindungen: Nr. 22, 23, 24 und 25.)

Hydrazobenzol dagegen ist, da es nur sehr schwierig nach der Gleichung

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2\,H = 2\,C_6H_5NH_2$$

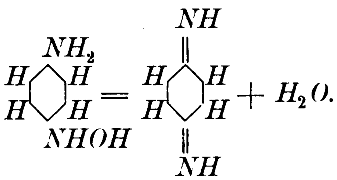
weiter reduziert wird und nach dem Verschwinden des Nitrokörpers auch keinem sekundären chemischen Angriffe unterliegt, Endprodukt der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung und deshalb leicht und ausgiebig darstellbar. (Beispiele Nr. 29, 30 und 31.)

Hiernach ist also die elektrochemische Reduktion in alkalischer Lösung ein allgemeines Darstellungsverfahren für Azo-

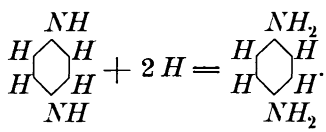
und Hydrazoverbindungen, dagegen für Azoxyverbindungen nur in besonderen Fällen.

Mit der eingangs aufgestellten Behauptung, dass das Schema und die daran geknüpften Erläuterungen ausnahmslos gelten, scheinen nun eine Anzahl bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung gemachte Beobachtungen im Widerspruch zu stehen. Die Erklärung dieser Abweichungen bietet jedoch keine Schwierigkeiten. In bestimmten Fällen treten nämlich statt Azokörpern Amine auf; so liefert beispielsweise unter genau den nämlichen Versuchsbedingungen *m*-Nitranilin *m*-Diaminoazobenzol, *p*-Nitranilin aber *p*-Phenylendiamin; diese Verschiedenheit beruht darauf, dass das *p*-Nitranilin leicht Chinonderivate liefert, nicht aber das *m*-Nitranilin. Ist das *p*-Nitranilin zum *p*-Nitrophenylhydroxylamin reduziert, so wandelt sich dieses in Chinondiimid um, welches nunmehr bei weiterer Reduktion nur Diamin liefern kann:

1.

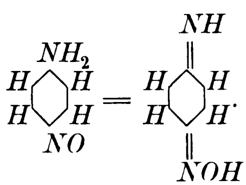


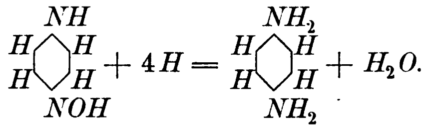
2.



Am Wesen der Erklärung ändert sich nichts, wenn man eine ähnliche Umlagerung schon im nächst früheren Reduktionsstadium, in dem des Nitrosokörpers, annimmt:

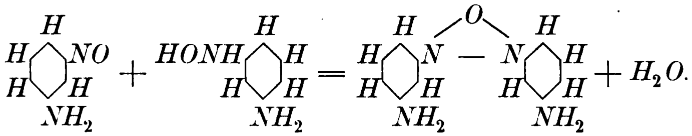
1.



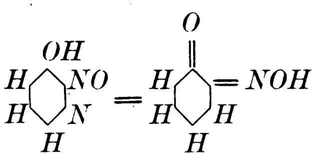
2. 

Denn auch das Chinonimidoxim kann bei weiterer Reduktion nur zum *p*-Phenylendiamin führen.

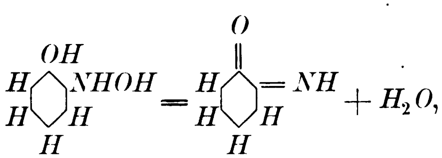
Anders beim *m*-Nitranilin, welchem als *m*-Disubstitutionsprodukt die Neigung zur Bildung von Chinonabkömmlingen fehlt. Hier reagieren Nitroso- und Hydroxylaminderivat glatt miteinander und erzeugen das Azoxyderivat, womit der Reduktionsverlauf in die Azoreihe hinübergeleitet ist:



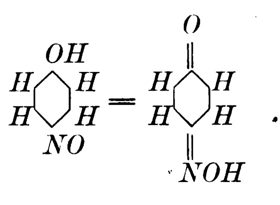
Noch ein Beispiel: *o*- und *p*-Nitrophenol liefern *o*- und *p*-Aminophenol, *o*- und *p*-Nitroanisol dagegen die entsprechenden Azokörper. Aus den beiden Nitrophenolen entstehen eben Chinonderivate:



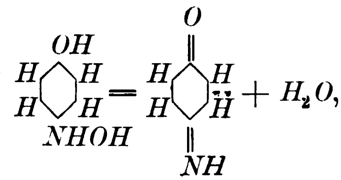
und



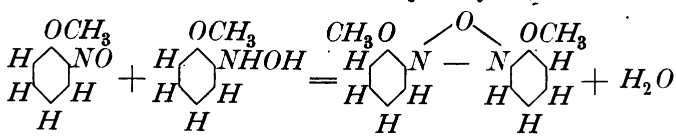
bezw.



und

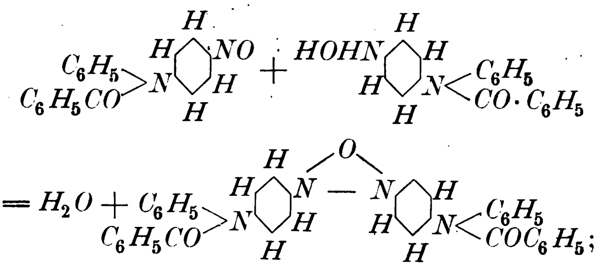


die sich weiterhin zu Aminophenolen reduzieren; ist jedoch das Phenolhydroxyl veräthert, so ist die Bildung von Chinonabkömmlingen gehindert, und die Reduktion wird durch die Umsetzung zwischen Nitroso- und Hydroxylaminderivat:



in die Azoreihe hinübergeleitet.

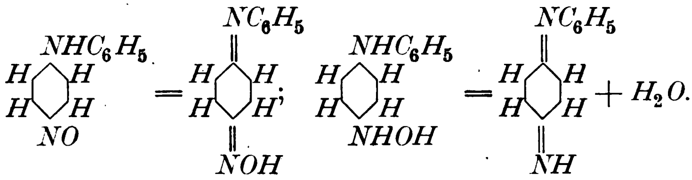
Ganz dasselbe gilt, wenn in einem *o*- oder *p*-Nitroamin die Amidogruppe acyliert, nicht aber, wenn sie alkyliert[1]) ist. So liefert *p*-Nitrobenzoyldiphenylamin Azoderivate, weil sein Nitroso- und Hydroxylaminderivat nicht zu Chinonabkömmlingen sich umlagern können, sondern zu Benzoylazoxydiphenylamin sich kondensieren:



p-Nitrodiphenylamin dagegen *p*-Aminodiphenylamin, weil hier der Bildung von Chinonderivaten nichts im Wege steht:

---

1) Quaternäre Ammoniumverbindungen müssten sich wie acylierte Amine verhalten; eine experimentelle Prüfung steht noch aus, da es bisher nicht gelungen ist, eine zur Untersuchung geeignete Nitroammoniumverbindung darzustellen.



(Beispiele Nr. 32 und 33.)

I. Reduktion in mässig saurer Lösung, Darstellung von Aminen.

18. Anilin aus Nitrobenzol.

$$C_6H_5NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Bad: Ein schlankes Becherglas; eine hineingestellte Thonzelle dient als Anodenkammer, der enge hohlcylindrische Raum zwischen Thonzelle und Becherglas als Kathodenkammer; das obere Drittel des Becherglases bleibt leer und wirkt als Kühler für Alkoholdämpfe.

Afl.: Verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spez. Gew.

Kfl.: 20 g Nitrobenzol, 150 ccm Alkohol, 125 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spez. Gew.

An.: Bleiblech.

Kth.: Bleicylinder, mit eingestanzten Löchern versehen, 20 × 25 cm.

D_A: beliebig; D_K = 3 bis 6 A. auf 100 qcm.

Man füllt die Elektrolyte warm ein; bei der hohen Stromstärke und Stromkonzentration — 15 bis 30 A. auf 300 ccm Kathodenflüssigkeit, also Stromkonzentration = Stromstärke auf 1 Liter Lösung = 50 bis 100 A. — gerät die Lösung bald ins Sieden. Nach Zufuhr von 26 bis 27 ASt. ist die Reduktion beendigt. Durch Titration einer Probe mit Natriumnitrit ergiebt sich eine Stromausbeute von mehr als 90 Proz. Man destilliert aus der Kathodenflüssigkeit den Alkohol ab, dampft nötigenfalls noch etwas ein und erhält durch langsames Abkühlen 19,5 bis 20,5 g krystallisiertes Anilinsulfat, was einer Stoffausbeute von 86 bis 87 Proz. entspricht.

Eine neue Bleikathode muss, um gut zu wirken, erst einen Überzug von Bleischwamm erhalten, den man am besten nach dem S. 90 beschriebenen Verfahren erzeugt.

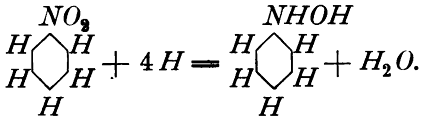
o-Nitrotoluol, in gleicher Weise reduziert, geht zu mindestens 90 Proz. in *o*-Toluidin über; treibt man aus der alkalisch gemachten Kathodenflüssigkeit die freie Base ab, so erhält man 75 bis 85 Proz. der berechneten Menge reines *o*-Toluidin. *m*-Nitrotoluol zeigt qualitativ und quantitativ das nämliche Verhalten wie die *o*-Verbindung; beim *p*-Nitrotoluol sind die Ausbeuten an *p*-Toluidin meist um einige Prozente geringer.

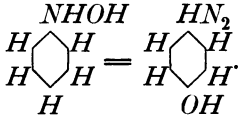
Der Verlauf der Reduktion ist nach den früheren Erläuterungen klar; es bleibt nur noch hinzuzufügen, dass das Phenylhydroxylamin in mässig saurer Lösung nicht ausschliesslich der Reduktion, sondern auch zwei rein chemischen Reaktionen unterliegt, welche die Ausbeute an Anilin vermindern und Nebenprodukte erzeugen. Einmal geht die molekulare Umlagerung in *p*-Aminophenol, welche in Gegenwart konzentrierter Säuren die Hauptreaktion bildet, langsam auch in mässig sauren Lösungen vor sich, und ferner tritt die in alkalischer Lösung vorherrschende Kondensation zwischen Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol mit geringer Geschwindigkeit auch in mässig saurer Lösung ein, wodurch Azoxybenzol und weiterhin Benzidin als Umlagerungsprodukt von Hydrazobenzol entsteht. Die Reduktion des Phenylhydroxylamins kommt also in Wettbewerb mit zwei chemischen Reaktionen, die man dadurch möglichst unterdrückt, dass man rasch und kräftig reduziert. Für diesen Zweck empfiehlt sich Blei als Kathodenmetall schon deswegen, weil es infolge der Überspannung ein sehr tiefes Kathodenpotential annimmt; doch ist dieser Umstand nicht in erster Linie ausschlaggebend. Wichtiger noch ist, dass es sich mit einer Schicht von Bleischwamm bedeckt, wodurch seine thatsächlich wirksame Oberfläche ausserordentlich viel grösser wird, als die geometrisch gemessene. Ebenso gut wie Blei eignet sich auch Zinn, das

gar keine nennenswerte kathodische Überspannung, wohl aber in hohem Grade die Neigung zur Metallschwammbildung besitzt.

II. Reduktion in stark saurer Lösung; Darstellung von Hydroxylaminabkömmlingen.

19. *p*-Aminophenol aus Nitrobenzol.

1. 

2. 

Bad: Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Kathodenkammer.

Afl.: Gewöhnliche, mit wenig Wasser vermischte konzentrierte Schwefelsäure.

Kfl.: Lösung von 20 g $C_6H_5NO_2$ in 150 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit wenigen Tropfen Wasser. Die Thonzelle muss gründlich mit der Anodenflüssigkeit durchfeuchtet sein, bevor die Kathodenlösung in sie eingegossen wird.

An.: Platinblech.

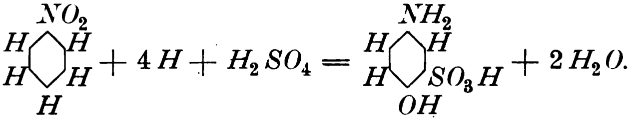
Kth.: Drahtnetz oder Blech aus Platin.

$D_A = D_K = 4$ bis 6 A. auf 100 qcm.

Erwärmung auf 60 bis 90 Grad und zeitweiliges Durchrühren begünstigt den guten Verlauf; es ist etwa doppelt so viel Strom zuzuführen als die Theorie fordert. Der tiefblaue Inhalt der Thonzelle wird noch heiss in ein Becherglas ausgegossen und erstarrt an einem kühlen Orte zu einem schwarzblauen Krystallbrei von rohem *p*-Aminophenolsulfat, welcher an der Saugpumpe über Asbest abfiltriert und ungewaschen aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisiert wird. Auf Nitrobenzol berechnet, schwanken die Ausbeuten zwischen 20 bis 50 Proz. der Theorie; als hauptsächlichste Nebenprodukte treten auf: Anilin, *p*-Aminophenolsulfonsäure und Farbstoffe. Das Anilin bleibt von vorn-

herein als Sulfat in der abgesaugten Mutterlauge, die Sulfonsäure geht beim Umkrystallisieren des rohen Sulfates nicht mit in die alkoholische Lösung. Man gewinnt sie leicht durch Auskochen des Rückstandes mit Sodalösung und Fällung des heissen Filtrates mit Salzsäure.

20. *p*-Aminophenolsulfonsäure aus Nitrobenzol.



Bad und Elektroden wie im vorhergehenden Versuch. Als Anodenflüssigkeit dient gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 40 g $C_6H_5NO_2$ in 150 g ganz schwach rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,86 bis 1,88). Das Becherglas wird entweder mit Asbesttuch umwickelt oder in ein grösseres mit Kieselgur gefülltes Gefäss eingesetzt. In dem Masse, wie durch den Betrieb das Bad sich erwärmt, lässt man die Stromdichte von 2 A. bis zu 6 A. auf 100 qcm ansteigen; während die Reaktion in vollem Gange ist, soll die Temperatur nicht unter 80 Grad und nicht über 120 Grad betragen. Um ein allzustarkes Ansteigen des Badwiderstandes zu verhindern, versetzt man die Anodensäure, welche durch Einwanderung von HSO_4-Ionen rauchend wird, von Zeit zu Zeit vorsichtig mit etwas Natriumsulfatlösung.

Behufs Erzielung vollständiger Reduktion braucht die Stromzufuhr nur etwa 20 Proz. mehr als die berechnete zu betragen. Nach Beendigung des Versuchs lässt man die Kathodenflüssigkeit erkalten, giesst sie in das dreifache Volum Wasser ein und filtriert nach mehrstündigem Stehen; das Filtrat enthält als Sulfate Anilin und *p*-Aminophenol, deren Gewinnung sich jedoch nicht lohnt; der Filterinhalt wird mit heisser verdünnter Sodalösung ausgezogen und aus der rasch filtrierten Lösung des Natriumsalzes der Sulfonsäure durch sofortiges Ansäuern mit Salzsäure die freie *p*-Aminophenol-

sulfonsäure als blassviolettes, schimmerndes Krystallpulver ausgefällt; nach dem völligen Erkalten abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, ist es nahezu rein, lässt sich übrigens durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bequem vollkommen reinigen. Man erhält etwa 40 Proz. der auf Nitrobenzol berechneten Menge.

21. Benzylidenphenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Benzaldehyd.

1. $C_6H_5NO_2 + 4H = H_2O + C_6H_5NHOH.$

2. $C_6H_5NHOH + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5N \overset{O}{\diagup \; \diagdown} CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$

Bad und Elektroden wie in Versuch Nr. 19.

Afl.: Gemisch aus 3 Raumteilen Schwefelsäure und 1 Raumteil Wasser.

Kfl.: Lösung von 18 g $C_6H_5NO_2$ und 20 g C_6H_5CHO in 40 g Eisessig, versetzt mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure.

$D_A = D_K = 4$ bis 6 A. Bei einer Stromstärke von 1,5 bis 2 A. dauert die Elektrolyse 20 Stunden, wenn man eine möglichst vollständige Umsetzung erreichen will; doch erzielt man auch schon in viel kürzerer Zeit leidliche Ausbeuten. Während des Betriebs wird das Bad von aussen durch Wasser gekühlt; nach Beendigung des Versuches giesst man den Inhalt der Kathodenzelle in kaltes Wasser oder besser auf Eis, wäscht die ausgeschiedene rote Krystallmasse auf dem Saugfilter mit Wasser und krystallisiert sie aus Alkohol um, wodurch man fast rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 109 Grad erhält. Ausbeute an Benzylidenphenylhydroxylamin 26 g.

Der wesentliche Unterschied bei den Reduktionen unter II. gegenüber denen unter I. liegt darin, dass durch stärkere Kathodensäure die rein chemischen Umsetzungen des Phenylhydroxylamins — in Beispiel Nr. 19 und 20 die molekulare Umlagerung, in Nr. 21 die Kondensation mit Benzaldehyd — beschleunigt und gleichzeitig durch Abschwächung und Ver-

langsamung der Reduktion — geringere Stromkonzentration und glatte Platinkathode statt Bleischwammkathode — die Überführung in Amin gehemmt wird. Da unter den angewandten Versuchsbedingungen in allen drei Beispielen die Hydroxylaminabkömmlinge weder weiter reduziert noch sonstwie chemisch angegriffen werden, so treten sie als fassbare Endprodukte auf.

III. Reduktion in alkalischer Lösung; Darstellung von Verbindungen und Abkömmlingen der Azoreihe und der Aminreihe.

1. Azoxyverbindungen.
2. Azoverbindungen.
3. Hydrazoverbindungen und Benzidine.
4. Diamine und Aminophenole.

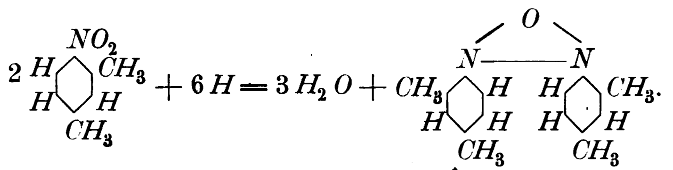
Für alle Versuche dieses Kapitels mit einer einzigen Ausnahme ist die Einrichtung des Bades die nämliche, und deshalb wird sie gleich zu Anfang beschrieben. Den Boden eines sehr schlanken Becherglases bedeckt man mit einem passenden Stück Nickel- oder Kupferdrahtnetz, welches man sich aus alten schadhaften Kathoden zurecht schneidet und über einem Bleistift wellblechförmig biegt. Darauf stellt man eine geräumige Thonzelle, $^2/_3$ so hoch wie das Becherglas und so weit, dass zwischen der Wandung der Thonzelle und der des Becherglases nur ein enger hohlcylindrischer Raum übrig bleibt. Dieser nimmt eine cylindrische Kathode aus Nickel- oder Kupferdrahtnetz auf, während in die Thonzelle eine grosse, **S**-förmig gebogene Bleiplatte als Anode kommt; in einzelnen Fällen ersetzt man die Bleiplatte durch eine bleierne Kühlschlange. Meist ist eine hohe Temperatur erwünscht, weshalb man die Elektrolyten warm einfüllt (die Kathodenlösung immer erst, wenn die Thonzelle von der Anodenflüssigkeit gründlich durchfeuchtet ist); nach kurzer Zeit gerät die Kathodenflüssigkeit durch die Stromwärme ins Sieden; das obere leere Drittel des Becherglases wirkt hierbei als Kühler, dessen Wirkung wesentlich unterstützt wird, wenn man um dieses obere Drittel

einen Filzumschlag festbindet, den man durch Aufspritzen von Wasser stets feucht erhält; verdampft trotzdem zu viel Alkohol, so giesst man nach. Gelegentliches Rühren durch stossweises Heben und Senken der Kathode wirkt günstig. Die anzuwendenden Stromdichten sind nach Art des Ausgangsmaterials und der gewünschten Reduktionsstufe sehr verschieden, ausnahmslos aber ist eine möglichst kurze Versuchsdauer, also eine möglichst hohe Stromkonzentration erwünscht und auch leicht erreichbar, beispielsweise solche von 200 A. selbst bei mässigen Stromdichten von 10 A. auf 100 qcm.

Regulierwiderstände sind, falls abgestufte Spannungen zur Verfügung stehen, fast immer entbehrlich. Ob man als Kathoden Drahtnetze aus Nickel oder Kupfer wählt, ist oft gleichgültig; immerhin treten erfahrungsgemäss Störungen bei Kupfer leichter ein als bei Nickel.

1. Azoxyverbindungen.

22. Azoxy-*m*-Xylol aus Nitro-*m*-Xylol.



Afl.: kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl.: 10 g Nitro-*m*-Xylol, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 100 ccm Alkohol von 96 Proz., 10 ccm Wasser.

D_K: 1 bis 2 A. auf 100 qcm. Strommenge 5,3 ASt.

Stromausbeute annähernd quantitativ, Stoffausbeute 85 Proz. der Theorie.

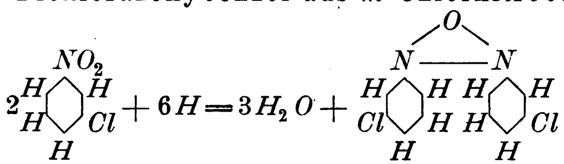
Nach Beendigung des Versuches wird die Kathodenlösung kalt gestellt, wodurch der Azoxykörper als Krystallkuchen sich abscheidet, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert wird; hierdurch gewinnt man ihn chemisch rein in rötlichgelben, bei 74 Grad schmelzenden, langen Prismen. Aus der abgesaugten ursprünglichen Mutter-

lauge erhält man durch Destillation mit Wasserdampf im Destillat etwa $^3/_4$ g unverändertes Nitro-*m*-Xylol, im Rückstand etwa $^1/_2$ g Azo-*m*-Xylol.

Zur Veranschaulichung diene die Buchung eines nach obiger Vorschrift ausgeführten Versuches ohne Regulierwiderstand.

Zeit	A.	A. im Mittel	A.-Minuten	Bemerkungen
3^{40}	2			Lösung blassgelb.
		3	30	
3^{50}	4			Lösung rotgelb.
		5	50	
4^{00}	6			Lösung siedet.
		6	120	
4^{20}	6			
		5	100	
4^{40}	4			Geringe Trübung, verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol.
		4	20	
4^{45}	4			Lösung rot, klar. Von Anfang bis zu Ende keine *H*-Entwicklung.
			320 = 5,3 ASt.	

23. *m*-Dichlorazoxybenzol aus *m*-Chlornitrobenzol.



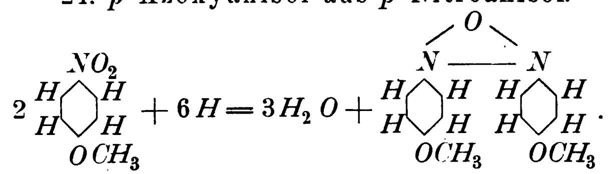
Afl.: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl.: 10 g *m*-Chlornitrobenzol, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 200 ccm Alkohol von 75 Proz.

D_K.: 1 bis 5 A. auf 100 qcm.

Man lässt die Kathodenflüssigkeit ins Sieden kommen und unterbricht den Strom etwas vor Zufuhr der theoretisch erforderlichen Strommenge von 5,1 ASt., nämlich nach 5,0 ASt. Schon während des Betriebes scheidet sich die schwer lösliche Azoxyverbindung reichlich in glänzenden, rotgelben Blättchen aus. Man lässt erkalten, saugt ab und krystallisiert aus siedendem Alkohol um; Ausbeute 80 Proz. der Theorie an reinem, bei 97 Grad schmelzendem *m*-Dichlorazoxybenzol.

24. *p*-Azoxyanisol aus *p*-Nitroanisol.



Afl.: Sodalösung.

Kfl.: 10 g *p*-Nitroanisol, 2 g krystallisiertes Natriumacetat, 140 ccm Alkohol von 70 Proz.

D_K: bis zu 11 A. auf 100 qcm.

Man elektrolysiert bei Siedehitze, bis 5 ASt. zugeführt sind. Schon während des Versuches scheidet sich das schwer lösliche Azoxyanisol reichlich ab. Nach dem Erkalten wird an der Saugpumpe filtriert und das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, bei 116 Grad schmelzende Nadeln. Stoffausbeute über 80 Proz. der berechneten Menge.

100 Teile 96prozentiger Alkohol lösen bei 20 Grad 0,5, bei 79 Grad 3,5 Teile *p*-Azoxyanisol.

25. Azoxybenzol aus Nitrobenzol.

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H = 3\,H_2O + C_6H_5\overset{\;O\;}{N \;—\; N}C_6H_5.$$

Das Nitrobenzol wird nicht in gelöstem, sondern in emulgiertem Zustande reduziert, weshalb der Aufbau des Bades vom üblichen, eingangs besprochenen abweicht. Das Becherglas nimmt ein Platinblech oder eine Bleiplatte als Anode, die Thonzelle einen Nickeldrahtnetzcylinder als Kathode und inmitten desselben einen kräftigen Rührer auf.

Afl.: Natriumsulfatlösung, mit etwas Schwefelsäure angesäuert.

Kfl.: 30 g Nitrobenzol, 240 g Natronlauge von 2,5 Proz.

D_K: 5 bis 7 A. auf 100 qcm.

Nach Zufuhr von 20 bis 21 ASt. unterbricht man den Versuch, nachdem schon bei etwa 19 ASt. eine allmählich lebhafter werdende Wasserstoffentwicklung begonnen hat. Das Rührwerk muss kräftig genug wirken, um andauernd eine

gleichmässige Emulsion der Kathodenflüssigkeit zu erzielen. Der Inhalt der Thonzelle wird in einen Kolben ausgegossen und $^1/_2$ Stunde mit Wasserdampf destilliert, wobei neben etwas Nitrobenzol und Anilin auch merklich Azoxybenzol übergeht; das rückständige Öl erstarrt nach dem Waschen mit kaltem Wasser und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Azoxybenzol über 60 Proz.

Von den als Beispielen gewählten vier Azoxyverbindungen sind drei, nämlich Azoxy-*m*-Xylol, *m*-Dichlorazoxybenzol und *p*-Azoxyanisol weniger leicht als gewöhnlich zu Hydrazoverbindungen reduzierbar, so dass es bei Zufuhr einer für die Reduktion zur Azoxystufe knapp ausreichende Elektrizitätsmenge gelingt, eine Reduktion zur Hydrazostufe und damit auch zugleich die Bildung der Azostufe zu hindern, wenn man mit geringen Stromdichten arbeitet. Beim *m*-Dichlorazoxybenzol und *p*-Azoxyanisol kommt noch der Umstand zu Hilfe, dass beide Stoffe im Elektrolyten sehr schwer löslich sind, sich grösstenteils schon während des Versuches krystallin auscheiden und dadurch weiterer Reduktion entziehen, so dass leicht sehr gute Ausbeuten an diesen beiden Azoxyverbindungen zu erhalten sind. Derartige günstige Verhältnisse liegen beim Azoxybenzol nicht vor, und eine befriedigende elektrochemische Darstellung gelingt nur durch den Kunstgriff, statt einer Lösung eine Emulsion anzuwenden. Das sehr leicht reduzierbare Nitrobenzol wird auch in diesem, für eine Reduktion ungünstigen Zustande reduziert, das Azoxybenzol als schwerer reduzierbarer Stoff aber kaum, und so kann es als Endprodukt gefasst werden, selbst wenn die Stromzufuhr die theoretisch erforderliche überschreitet.

2. Azoverbindungen.

26. Azobenzol aus Nitrobenzol.

$$2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H = C_6H_5N = NC_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Afl.: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl.: 20 g Nitrobenzol, 5 g krystalliertes Natriumacetat, 200 ccm Alkohol von 70 Proz.

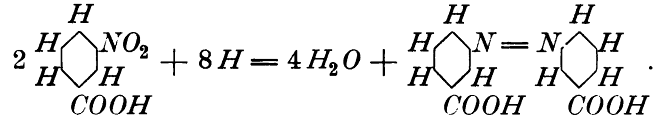
D_K: 6 bis 9 A. auf 100 qcm.

Man elektrolysiert bei Siedehitze; fast auf die Minute genau beginnt starke Wasserstoffentwicklung, sobald die theoretische Stromzufuhr (17,4 ASt.) erreicht ist; von da an leitet man mit geringerer Stromdichte noch etwa 1 bis 2 ASt. ein, giesst die heisse Kathodenflüssigkeit, welche jetzt neben Azobenzol sehr wenig Azoxybenzol, nicht allzuviel Hydrazobenzol und kein Nitrobenzol enthält, in einen Erlenmeyerkolben und saugt $^1/_2$ Stunde lang Luft hindurch, um das Hydrazobenzol in Azobenzol zu oxydieren. Die Hauptmenge des Azobenzols krystallisiert und kann nahezu chemisch rein abfiltriert werden, der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt oder mit Wasserdampf übergetrieben; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther ist auch dieser Anteil rein. Stromausbeute über 80 Proz., Stoffausbeute über 90 Proz. der Theorie.

Auf gleiche Weise und mit gleich guten Ausbeuten lassen sich auch aus *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol, *p*-Nitrotoluol, Nitro-*o*-Xylol $\underset{(1.2}{(CH_3)_2}C_6H_3\underset{(4)}{NO_2}$ die entsprechenden Azoverbindungen erhalten; die zulässigen Kathodenstromdichten sind sogar noch etwas höher. *p*-Hydrazotoluol oxydiert sich nicht so leicht, wie die meisten anderen Hydrazokörper und deshalb führt man in diesem Falle dem *p*-Nitrotoluol nur die für Erzeugung von *p*-Azotoluol notwendige Elektrizitätsmenge zu. Das Azoxy-*m*-Xylol reduziert sich langsamer zur Hydrazoverbindung als seine Homologen — auf dieser Eigentümlichkeit beruht ja, wie früher erwähnt, die Möglichkeit seiner präparativen Gewinnung — und deshalb darf das Nitro-*m*-Xylol behufs Überführung in Azo-*m*-Xylol nur mit der halben sonst üblichen Stromdichte reduziert werden. Als Kathodenflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 10 g Nitro-*m*-Xylol und 5 g krystallisiertes Natriumacetat in einer Mischung von 120 ccm Alkohol von 96 Proz. und 20 ccm Wasser, die kathodische Stromdichte soll 3 bis 6 A. auf 100 qcm, die Strom-

zufuhr 10 Proz. über die berechnete hinaus betragen. Die Grenze kennzeichnet sich sehr scharf; sowie die theoretische Elektrizitätsmenge eingeleitet ist, beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschieht genau wie beim Azobenzol.

27. *m*-Azobenzoësäure aus *m*-Nitrobenzoësäure.

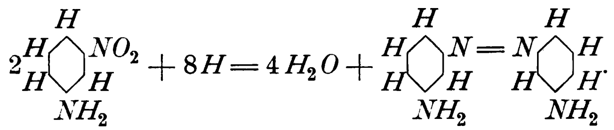


Afl.: Sodalösung.

Kfl.: 10 g *m*-Nitrobenzoësäure werden mit 100 ccm Wasser übergossen und so viel Natronlauge zugegeben, dass eben Lösung eintritt.

D_K: 4 bis 6 A. auf 100 qcm. Sobald die theoretische Stromzufuhr erreicht ist, was sich ziemlich scharf durch beginnende Wasserstoffentwicklung kennzeichnet, giesst man die Kathodenflüssigkeit in eine Flasche, schüttelt sie mit Luft tüchtig durch, fällt die *m*-Azobenzoësäure durch Salzsäure, filtriert an der Saugpumpe und wäscht erst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol aus. Stromausbeute und Stoffausbeute sind fast quantitativ.

28. *m*-Diaminoazobenzol aus *m*-Nitranilin.



Afl.: Sodalösung.

Kfl.: 20 g *m*-Nitranilin, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 200 ccm Alkohol von 70 Prozent.

D_K: 4 bis 8 A. auf 100 qcm.

Man führt dem heissen Elektrolyten statt der theoretisch erforderlichen 15,5 ASt. 16 bis 17 ASt. zu, lässt die Kathodenflüssigkeit in der Kälte krystallisieren und fällt durch Ein-

giessen der Mutterlauge in Wasser den Rest der Azoverbindung in weniger reinem Zustande aus, während eine Spur von *m*-Phenylendiamin in Lösung bleibt.

Stromausbeute über 90 Proz., Stoffausbeute über 80 Proz. der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das *m*-Diaminoazobenzol in prachtvollen rotgelben Nadeln, welche bei 146 bis 148 Grad schmelzen. Die Substanz ist aber noch mit einigen Prozent *m*-Diaminoazoxybenzol verunreinigt, von dem sie durch Umkrystallisieren kaum zu befreien ist. Mit mässigen Verlusten gelingt die Trennung dadurch, dass man die unreine, völlig trockene Verbindung mit dem zehnfachen Gewicht reiner konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 100 bis 110 Grad erwärmt, die tiefbraune Lösung nach dem Erkalten in das fünffache Volum Wasser einrührt, mit Natronlauge übersättigt, den krystallinen Niederschlag absaugt, erst mit Natronlauge, dann mit Wasser deckt und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; nunmehr ist das *m*-Diaminoazobenzol rein und schmilzt bei 154 bis 156 Grad. Das dem Rohprodukt beigemengte *m*-Diaminoazoxybenzol wird durch diese Behandlung mit Schwefelsäure in *m*-Diaminooxyazobenzol umgelagert:

$$NH_2\,C_6\,H_4\,N \overset{O}{\frown} N\,C_6\,H_4\,NH_2$$

$$= NH_2\,C_6\,H_4\,N = N\,C_6\,H_3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} \right. ,$$

welches als Phenol in Natronlauge sich löst und somit leicht zu entfernen ist.

Gemäss den früheren Darlegungen entstehen die Azokörper auf einem weiten Umwege: Der Nitrokörper liefert als erstes, sehr leicht weiter reduzierbares Produkt einen Nitrosokörper, als zweites, schwieriger reduzierbares Produkt ein Hydroxylamin; diese beiden kondensieren sich rasch zu einem

Azoxykörper, welcher mit mässiger Geschwindigkeit der Reduktion zu einem Hydrazokörper unterliegt, der dann seinerseits durch Wechselwirkung mit noch unangegriffenem Nitrokörper zu einem Azokörper sich oxydiert.

Solange noch Nitrokörper vorhanden ist, lassen sich hohe Stromdichten ohne Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode anwenden und die Bildung von Azokörpern schreitet regelmässig fort. Mit der Aufarbeitung des Nitrokörpers verschwinden die leicht reduzierbaren Stoffe (RNO_2 und RNO) aus dem Elektrolyten, es entwickelt sich Wasserstoff, die zu dieser Zeit noch vorhandene Azoxyverbindung reduziert sich langsam zur Hydrazoverbindung, den gleichen Weg geht noch langsamer die Azoverbindung und in Ermangelung an Nitrokörper kommt für die Oxydation der Hydrazo- zur Azoverbindung nur noch Luftsauerstoff in Betracht.

Meist tritt die Wasserstoffentwicklung fast genau in dem Augenblicke ein, wo die zur Erzeugung der Azoverbindung theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge zugeführt ist; jedoch bezeichnet der Beginn der Gasentwicklung trotzdem nicht etwa den Punkt, wo ausschliesslich Azoverbindung vorhanden ist und die weitere Reduktion zur Hydrazoverbindung ihren Anfang nimmt, sondern vielmehr denjenigen, wo der Nitrokörper aus der Lösung verschwunden ist.

Die Kathodenflüssigkeit enthält in diesem Augenblick neben Azokörper noch etwas Azoxy- und Hydrazokörper; da Azoxy- von Azoverbindungen schwer zu trennen sind, so ist es gewöhnlich vorteilhaft, vom Beginn der Wasserstoffentwicklung ab mit verminderter Stromdichte noch ungefähr 10 Proz. über die theoretisch notwendige Menge hinaus Strom zuzuführen, damit neben Azo- nur noch Hydrazoverbindung vorhanden ist, welche durch Luftsauerstoff entweder ohne weiteres Zuthun oder beim Durchsaugen eines Luftstromes zur Azoverbindung oxydiert wird, ein Vorgang, der durch die Gegenwart von Alkali wesentlich beschleunigt wird.

3. Hydrazoverbindungen und Benzidine.

29. Hydrazobenzol und Benzidin aus Nitrobenzol.

1. $2\,C_6H_5NO_2 + 10\,H = 4\,H_2O + C_6H_5NH - NHC_6H_5.$
2. $C_6H_5NH - NHC_6H_5 = \underset{(4)}{NH_2}C_6\underset{(1)}{H_4 - C_6}H_4\underset{(4)}{NH_2}.$

Fortsetzung des Versuches Nr. 26; nach Zufuhr von 17,4 ASt. und Eintritt der Wasserstoffentwicklung vermindert man durch Stromschwächung die Stromdichte auf $D_K = 1$ bis 3 A. auf 100 qcm und führt weitere 4,4 ASt. (die theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge) zu. Unter sehr schwacher Gasentwicklung hellt sich die tiefrote Kathodenflüssigkeit auf; von jetzt ab wird das Bad in kaltes Wasser eingesetzt und, während Hydrazobenzol durch Abkühlung auskrystallisiert, mit ganz geringer Dichte noch $^1/_2$ ASt. zugeführt. Schliesslich wird der krystallin-breiige Inhalt des Kathodenraums rasch abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol, endlich mit Petroläther gedeckt und getrocknet. Das Filtrat fängt man in einer grossen, 200 ccm Wasser und einige Tropfen Schwefelammonium enthaltenden Saugflasche auf, wodurch ein zweiter, jedoch weniger reiner Anteil von Hydrazobenzol ausfällt, den man wie das unmittelbar auskrystallisierte behandelt.

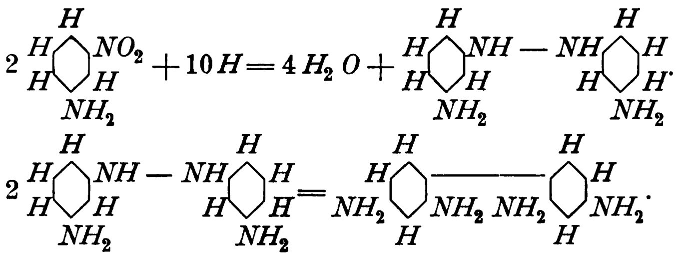
Stromausbeute über 80 Proz., Stoffausbeute insgesamt über 90 Proz. der Theorie.

Behufs Darstellung von Benzidin kühlt man während der Zufuhr der letzten überschüssigen $^1/_2$ ASt. nicht, giebt schliesslich einige Tropfen Natriumbisulfitlösung in den Kathodenraum und hebert, ohne den Strom zu unterbrechen, die Kathodenflüssigkeit in eine Schale, welche ein heisses Gemisch von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser enthält. Unter lebhaftem Aufkochen geht die Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit und die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidinsulfat vor sich. Nach dem Erkalten saugt man das pulvrig krystalline Benzidinsulfat ab und deckt es zur Entfernung von etwas trotz der raschen Umlagerung und der Gegenwart von schwefliger Säure entstandenem Azobenzol erst mit

Alkohol, dann mit Äther. Ausbeute etwa 70 Proz. der berechneten Menge Benzidinsulfat. Eine geringe Erhöhung der Ausbeute lässt sich noch erreichen, wenn man statt mit Schwefelsäure mit Salzsäure umlagert und das salzsaure Benzidin in siedender Lösung durch Zusatz einer gesättigten Natriumsulfatlösung in Benzidinsulfat umsetzt.

Auf gleiche Weise wie Hydrazobenzol und mit ungefähr der nämlichen Ausbeute lässt sich *o*- und *p*-Hydrazotoluol darstellen, desgleichen entsprechend dem Benzidinsulfat das *o*-Tolidinsulfat.

30. *m*-Diaminohydrazobenzol und *m*-Diaminobenzidin aus *m*-Nitranilin.

1. 

Afl.: Sodalösung.

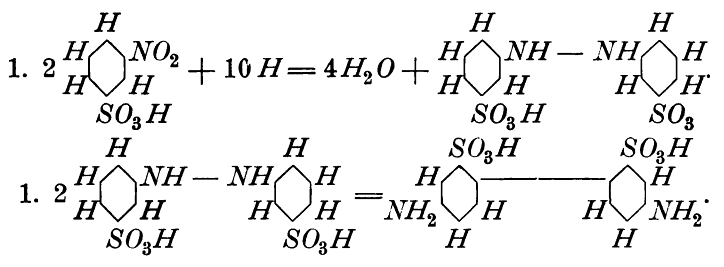
Kfl.: 25 g *m*-Nitranilin, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 350 ccm Alkohol von 96 Proz., 50 ccm Wasser.

D_K: 6 bis 10 A. auf 100 qcm für die Bildung der Azostufe (Stromzufuhr 19,6 ASt.), 2 bis 4 A. für die Bildung der Hydrazostufe (Stromzufuhr 5 ASt.). Von da ab wird das Bad gekühlt und mit $D_K = 0,5$ bis 1 A. auf 100 qcm weiter elektrolysiert, bis etwa 2 ASt. überschüssig eingeleitet und die Kathodenflüssigkeit kalt geworden ist. Unter ziemlich lebhafter Wasserstoffentwicklung wird die tiefrote Lösung fast farblos und scheidet massenhaft die Hydrazoverbindung als gelblichen, krystallinen Sand ab, dessen Haften an der Kathode man dadurch hindert, dass man sie öfter stossweise hebt und senkt. Man saugt ab, deckt mit Wasser, Alkohol und Petroläther und trocknet an freier Luft, jedoch nicht im Sonnenlicht.

Stromausbeute 75 bis 80 Proz., Stoffausbeute 90 Proz. der Theorie. *m*-Diaminohydrazobenzol ist ein gelblich weisses, sandiges Krystallpulver aus rundum gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen, in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol fast unlöslich; in siedendem Alkohol löst es sich schwer, in kaltem fast gar nicht. Trocken lässt es sich unverändert aufbewahren; beim Erhitzen rötet es sich oberhalb 130 Grad und schmilzt unscharf bei 152 Grad.

Zur Umlagerung des *m*-Diaminohydrazobenzols in Diaminobenzidin löst man es in der nötigen Menge Eisessig unter Erwärmen auf freiem Feuer in einer Porzellanschale und giesst, sobald die Lösung zu sieden beginnt, langsam konzentrierte Salzsäure (für die im obigen Versuch gewonnene Menge Hydrazoverbindung etwa 40 ccm) hinzu. Die Umlagerung erfolgt unter Aufschäumen, die Flüssigkeit färbt sich bräunlichviolett und beginnt das salzsaure Salz des Benzidins als sandige Krystalle auszuscheiden, worauf man die Flamme entfernt, mit dem doppelten Volum Alkohol verdünnt und erkalten lässt. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol aus und trocknet an freier Luft. Die Ausbeute an salzsaurem Diaminobenzidin beträgt 80 Proz. der berechneten Menge. Wünscht man das Salz ganz rein, so löst man es in wenig Wasser, filtriert und giebt erst heissen Alkohol, dann konzentrierte Salzsäure zu, wodurch man nach kurzer Zeit schön ausgebildete Krystalle erhält.

31. Benzidin-*m*-Disulfonsäure aus *m*-Nitrobenzolsulfosäure.

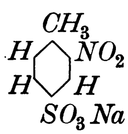


Afl.: Sodalösung.

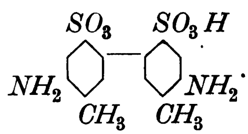
Kfl.: 60 g *m*-Nitrobenzolsulfonsaures Natrium (wasserfrei), 350 bis 400 ccm Wasser.

D_K: Bis zur Azostufe 3 bis 6 A. auf 100 qcm, dann bis zur Hydrazostufe 0,5 bis 1,5 A., schliesslich etwa 10 Proz. überschüssige Stromzufuhr mit 0,5 A. auf 100 qcm. Das Bad ist stets nahezu auf Siedehitze zu erhalten; während der Reduktion zur Hydrazosulfonsäure ist stets schwache Wasserstoffentwicklung im Gange, und infolge der äusserst leichten Oxydation durch Luftsauerstoff wird die Lösung nicht farblos, sondern bleibt mehr oder minder gelb. Schliesslich hebert man die Kathodenflüssigkeit, ohne den Strom zu unterbrechen, in eine Porzellanschale mit einer siedend heissen Mischung aus 250 g konzentrierter Schwefelsäure und 500 g Wasser und kocht noch $^1/_4$ Stunde, bis ein reichlicher krystalliner Niederschlag sich ausscheidet unter Rotfärbung der Lösung. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gedeckt, dann der Trichterinhalt in heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung filtriert und heiss mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. In der Kälte scheidet sich die reine Benzidin-*m*-Disulfonsäure langsam in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen ab. Ausbeute: 50 bis 60 Proz. der berechneten Menge.

Nach dem nämlichen Verfahren und mit der nämlichen Ausbeute erhält man aus *o*-Nitrotoluolsulfonsaurem Natrium



o-Tolidindisulfonsäure



Da genaue Angaben über die Darstellung von *m*-Nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und *o*-Nitrotoluolsulfonsaurem Natrium bisher nicht veröffentlicht sind, werden geeignete Vorschriften im folgenden gegeben.

Darstellung von *m*-Nitrobenzolsulfonsaurem Natrium.

Ein Gemisch von 100 g Nitrobenzol und 400 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure von 1,9 spez. Gew., wird in einem Rundkolben auf einem

Heiztrichter unter häufigem Schütteln langsam angewärmt und dann zwei Stunden lang auf 150 bis 160 Grad erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man den Kolbeninhalt in $1^1/_2$ bis 2 Liter Wasser und sättigt die Lösung in der Wärme mit Soda ab. Hierauf dampft man in einer Schale soweit ein, bis sich eine Krystallhaut zeigt, lässt auf 38 Grad abkühlen und filtriert rasch, am besten durch ein Koliertuch. Die Mutterlauge lohnt das Aufarbeiten nicht. Die Krystalle bestehen zum grösseren Teil aus sulfonsaurem Natrium, zum kleineren aus Glaubersalz. Zur Trennung kocht man mehrmals mit Alkohol aus; die alkoholischen Auszüge liefern das sulfonsaure Salz in weissen, glänzenden Blättchen. Der in Alkohol scheinbar unlösliche Rückstand, in wenig heissem Wasser gelöst, filtriert und bis zur Krystallhaut eingedampft, liefert beim Auskochen noch eine erhebliche Menge an sulfonsaurem Salz.

Mittlere Ausbeute an *m*-Nitrobenzolsulfonsaurem Salz 70 Proz. der Theorie.

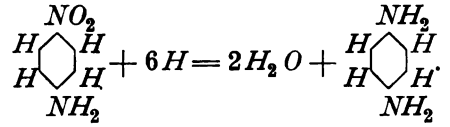
Darstellung von *o*-Nitrotoluolsulfonsaurem Natrium.

Eine Mischung von 100 g *o*-Nitrotoluol und 300 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure wird in einem Rundkolben in ein Bad von gesättigter Kochsalzlösung eingesetzt und dieses fünf Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in $1^1/_2$ bis 2 Liter Wasser gegossen und weiterhin dasselbe Verfahren, wie bei der Nitrobenzolsulfonsäure durchgeführt. Ausbeute über 90 Proz. der berechneten Menge an *o*-Nitrotoluolsulfonsaurem Natrium.

Die früheren theoretischen Erläuterungen, sowie die beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Azokörpern zeigen, dass bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Lösung die endgültige Bildung der Hydrazoverbindungen im wesentlichen durch Reduktion der Azoverbindungen, nicht der Azoxyverbindungen, erfolgt. Da Azokörper nur langsam reduziert werden, so sind nur verhältnismässig geringe Stromdichten anwendbar, wenn man eine starke, nutzlose Wasserstoffentwicklung und Stromverschwendung vermeiden will; man muss also mit der Stromstärke auf die Hälfte und noch weniger heruntergehen, sobald die zur Erzeugung der Azostufe erforderliche Elektrizitätsmenge zugeführt ist. Hydrazokörper mit freien *p*-Stellungen zu den beiden *NH*-Gruppen lassen sich durch starke Säuren mehr oder minder leicht in isomere Benzidine umlagern.

4. Diamine und Aminophenole.

32. *p*-Phenylendiamin aus *p*-Nitranilin.



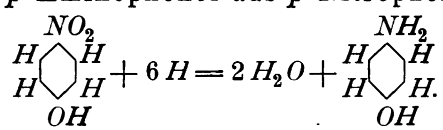
Afl.: Sodalösung.

Kfl.: 20 g *p*-Nitroanilin, 5 g krystallisiertes Natriumacetat, 200 ccm Alkohol von 70 Proz.

D_K: Anfänglich bis zu 20 A. auf 100 qcm, dann abnehmend bis zu 2 A.; erheblich mehr als die theoretische Elektrizitätsmenge zuzuführen ist unschädlich, aber überflüssig. Man giesst nach beendigter Reduktion die heisse Kathodenflüssigkeit in ein warmes Gemisch aus 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser, saugt nach dem Erkalten das in fast farblosen Blättchen ausgeschiedene *p*-Phenylendiaminsulfat $\underset{(1\cdot 4)}{C_6H_4(NH_2)_2}\cdot H_2SO_4$ ab, deckt mit Wasser und trocknet es an freier Luft. Stromausbeute über 90 Proz., Stoffausbeute über 80 Proz. der Theorie.

Auf gleiche Art und mit gleicher Ausbeute erhält man aus *o*-Nitranilin *o*-Phenylendiamin in Gestalt seines sehr gut krystallisierenden Sulfates $\underset{(1\cdot 2)}{C_6H_4(NH_2)_2}\cdot H_2SO_2 + 1^1/_2 H_2O$.

33. *p*-Aminophenol aus *p*-Nitrophenol.



Afl.: Sodalösung.

Kfl.: 20 g *p*-Nitrophenol, 6 g Ätznatron, gelöst in 300 ccm Wasser unter Erwärmen.

D_K: 10 A. auf 100 qcm, gegen Ende zu verringern auf 2 A. Stromzufuhr 10 Proz. mehr als theoretisch erforderlich. Nach Beendigung der Reduktion säuert man die heisse Kathodenflüssigkeit mit mässig verdünnter Schwefelsäure schwach an,

dampft sie zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit kleinen Mengen siedenden Alkohols mehrmals aus und lässt die vereinigten Auszüge erkalten, wodurch das Sulfat des *p*-Aminophenols in flachen, weissen Nadeln auskrystallisiert. Stromausbeute 90 Proz., Stoffausbeute 80 Proz.

Unter den nämlichen Bedingungen lässt sich die Reduktion des *o*-Nitrophenols zu *o*-Aminophenol durchführen; man neutralisiert nachher die Kathodenflüssigkeit genau mit Essigsäure und lässt erkalten; ein Gemisch aus freiem Aminophenol und seinem essigsauren Salze scheidet sich in flimmernden Blättchen aus, die man absaugt; das Filtrat äthert man aus, destilliert den Äther ab und krystallisiert den Rückstand vereinigt mit der ersten Krystallisation unter Zusatz von wenig Tierkohle aus siedendem Wasser um. Völlig rein, bei 172 Grad schmelzend, erhält man das *o*-Aminophenol durch Umkrystallisation aus Benzol.

Stromausbeute gegen 90 Proz., Stoffausbeute über 60 Proz.

Der Grund, weshalb aus *p*-Nitranilin *p*-Phenyldiamin entsteht, während unter den nämlichen Versuchsbedingungen *m*-Nitranilin-Verbindungen der Azoreihe liefert, liegt, wie früher dargelegt ist, in der den *p*- und *o*-Verbindungen eigentümlichen, den *m*-Verbindungen aber fehlenden Neigung zur Bildung von Chinonabkömmlingen. Da während des ganzen Verlaufes der Reduktion keine schwer reduzierbaren Stoffe auftreten, darf die Stromdichte hoch sein und muss nur deswegen gegen Ende des Versuches vermindert werden, weil die Kathodenflüssigkeit an reduzierbaren Stoffen überhaupt verarmt.

II. Elektrochemische Reduktion von Carbonylverbindungen.

Litteratur: J. Tafel, B. **32**, 3194; 3206* (1899); **33**, 2209—2224 (1900)*; A. **301**, 302 (1899); Z. ph. Ch. **34**, 187—228* (1900). — J. Tafel und Baillie, B. **32**, 68—77 (1899). — J. Tafel und M. Stern, B. **30**, 2224—2236 (1900). — J. H. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 889—910 (1900). — F. B. Ahrens und G. Meissner, B. **30**, 532 (1897). — E. Bandow und R. Wolffenstein, B. **31**,

1577 (1898). — H. Kauffmann, Z. Elch. 2, 365; 4, 461. — K. Elbs, Z. Elch. 7, 644*. — Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. Schering, D. R.-P. Nr. 95623 und 96362. — E. Bandow und R. Wolffenstein, D. R.-P. Nr. 94949. — E. Merck, D. R.-P. Nr. 96363 und 115517; D. R.-P. Nr. 113719*. — C. F. Boehringer & Söhne, D. R.-P. Nr. 108577*.

Im Gegensatz zu den Nitrokörpern gehören Carbonylverbindungen im allgemeinen zu den schwer reduzierbaren Stoffen; ihre elektrolytische Reduktion gelingt am besten an Kathoden aus reinem, mit einer dünnen Schicht von Bleischwamm überzogenem Blei, die eine besonders hohe kathodische Überspannung aufweisen. Diese Überspannung wird durch geringfügige Verunreinigung mit fremden Metallen sehr stark vermindert und dadurch die Reduktionswirkung sehr geschwächt. Bezüglich des störenden Einflusses ordnen sich die oft benutzten Schwermetalle in folgende Reihe: *Pt*, *Ag*, *Sn*, *Cu*, *Hg*, *Zn*, *Fe*; schon Spuren von Platin äussern eine ungemein schädliche Wirkung, während selbst beträchtliche Mengen von Eisen zwar stark verlangsamend, aber nicht durchaus hindernd wirken.

Ein günstiger Verlauf der Reduktion ist also wesentlich davon abhängig, dass fremde Schwermetalle von der Kathode unbedingt fern gehalten werden. Der Elektrolyt, auch der im Anodenraum, darf ausser Blei kein anderes Schwermetall enthalten; Kathoden und Anoden müssen aus möglichst reinem Blei bestehen und die Stromzuleitungen derartig angebracht sein, dass unter keinen Umständen von Messingklemmen oder Kupferdrähten aus Verunreinigungen in das Bad gelangen können. Die Kathoden erfordern eine besondere Vorbehandlung. Sie werden mit nassem Sand abgerieben, dann in 20prozentiger Schwefelsäure (Akkumulatorensäure) mit einer Stromdichte von 2 A. auf 100 qcm $^1/_2$ Stunde elektrolytisch oxydiert, dann mit kaltem Wasser abgespült, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespritzt und in einem Luftstrom rasch getrocknet. In diesem Zustande lassen sich die Kathoden unverändert aufbewahren.

Abgesehen von dem Abreiben mit Sand, wiederholt man zweckmässig diese Behandlung nach jedem Gebrauch. Auch für die Anoden ist die nämliche Bearbeitung einmal zweckmässig; sie braucht später nicht wieder vorgenommen zu werden; es genügt, die Anoden jeweils nach der Benutzung mit Wasser auszulaugen, abzuspülen und rasch zu trocknen.

Durch die Thonzellen können leicht fremde Metalle eingeschleppt werden; man laugt deswegen die neuen Zellen erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, weiterhin mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,02 bis 1,03, je 1 bis 2 Tage und schliesslich mit Wasser eine Woche lang aus.

Bei der Reduktion der Carbonylgruppe kommen drei Stufen in Betracht:

$$1.\quad 2 >C = O + 2H = \begin{array}{l} >C \cdot OH \\ \;\; | \\ >C \cdot OH \end{array}$$

$$2.\quad >C = O + 2H = >CH \cdot OH.$$

$$3.\quad >C = O + 4H = >CH_2 + H_2O.$$

1 und 2 sind Additionsvorgänge, 3 eine Wasserabspaltung unter Ersatz des O-Atoms durch zwei H-Atome. Ein und dieselbe Substanz kann je nach den Versuchsbedingungen alle drei Reduktionsstufen durchlaufen, oft aber ist und bleibt auch bei wechselnden Bedingungen einer dieser Vorgänge die einzige, oder wenigstens die Hauptreaktion. Bei Ketonen tritt gewöhnlich Reaktion 1. und 2. ein (Bildung eines Pinakons 1. oder eines sekundären Alkohols 2.); bei Säureamiden, Säureimiden und Harnsäureabkömmlingen ist 3. dagegen meist die Hauptreaktion. Möglichst hohe Stromkonzentration ist in allen Fällen vorteilhaft.

34. Darstellung von Phenyl-*p*-Tolylpinakon aus Phenyl-*p*-Tolylketon.

$$2\, C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot \overset{OH}{C} \cdot \underset{(1)}{C_6}H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}. \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot \underset{OH}{C} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3} \end{array}$$

Bad: Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum.

Afl.: 10prozentige Schwefelsäure.

Kfl.: 10 g Phenyl-*p*-Tolylketon, 180 ccm Alkohol von 96 Proz., 20 ccm Schwefelsäure von 10 Proz.

An.: Bleiplatte.

Kth.: Gelochter Bleicylinder.

$D_K = 2$ A. auf 100 qcm. Das Bad wird geheizt, so dass die Kathodenflüssigkeit stets in gelindem Sieden ist; die anfangs spärliche Wasserstoffentwicklung wird allmählich stärker, und man führt deshalb statt der theoretisch erforderlichen 1,4 ASt. etwa 2 ASt. zu. Die Reduktion soll in längstens $^1/_2$ Stunde vollendet sein; man filtriert die siedende Kathodenflüssigkeit rasch und saugt das nach dem Erkalten ausgeschiedene Pinakon ab; die Mutterlauge konzentriert man durch Destillation auf das halbe Volum, worauf man nach dem Erkalten eine weitere Menge Pinakon erhält. Beide Anteile sind rein und schmelzen bei 164 Grad. Stromausbeute 60 bis 70 Proz., Stoffausbeute 80 Proz.

35. Benzhydrol aus Benzophenon.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2H = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5.$$

Bad wie im vorhergehenden Versuch Nr. 34.

Afl.: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl.: 30 g Benzophenon, 500 ccm Alkohol von 96 Proz., 100 ccm Wasser, 6 g krystallisiertes Natriumacetat.

$D_K = 0{,}4$ bis 0,8 A. auf 100 qcm.

Während der Reduktion wird die alkoholische Lösung annähernd auf Siedehitze erhalten; anfänglich entweicht gar kein Wasserstoff, und erst ganz gegen Ende wird die Gasentwicklung kräftig; man führt statt der theoretisch erforderlichen 8,9 ASt. 9,5 bis 10 ASt. zu. Versuchsdauer vier bis sechs Stunden. Nach Beendigung neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit Schwefelsäure, destilliert den Alkohol ab und wäscht das im Destillierkolben ausgeschiedene Öl mit Wasser, worauf es erstarrt. Die abgesaugte krystalline Masse trocknet man im Exsiccator vollständig und krystallisiert sie einmal aus

siedendem Petroläther um, wodurch man sie völlig rein in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 67 bis 68 Grad erhält.

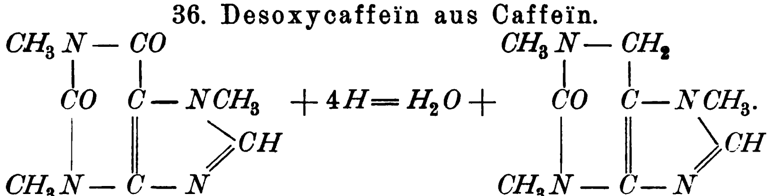
Stromausbeute 80 bis 90 Proz. Stoffausbeute 90 Proz.

In mässig saurer Lösung an Bleikathoden reduziert, liefern rein aromatische Ketone (d. h. solche, deren Carbonylgruppe beiderseits an aromatische Reste gebunden ist) die entsprechenden Pinakone neben geringen Mengen sekundären Alkohols, in schwach alkalischer Lösung dagegen mit vorzüglichen Ausbeuten sekundäre Alkohole. Fette und fettaromatische Ketone (Homologe des Acetons und Acetophenons) liefern in einem wie im andern Falle Gemische von Pinakon und sekundärem Alkohol, die meistens nur auf umständlichem Wege getrennt werden können, wenn nicht besondere Eigentümlichkeiten zu Hilfe kommen, wie beispielsweise die vorzügliche Krystallisationsfähigkeit des Pinakonhydrates

$$(CH_3)_2\,C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2 + 6\,H_2O.$$

Vorschriften zur Darstellung ven Benzophenon und Phenyl-*p*-Tolylketon: J. pr. **33**, 181; **35**, 465; 466.

36. Desoxycaffeïn aus Caffeïn.



Bad wie in Nr. 34 und 35.

Afl.: 50prozentige Schwefelsäure.

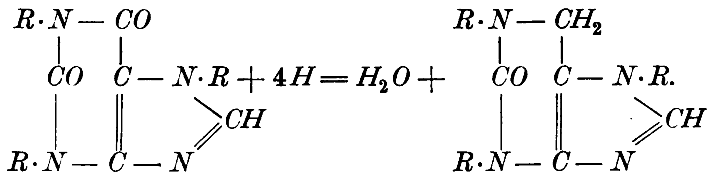
Kfl.: 10 g Caffeïn, 25 g reine konzentrierte Schwefelsäure, 25 g Wasser.

D_K: 2 bis 4 A. auf 100 qcm. Stromzufuhr etwa 6 ASt. statt der berechneten 5 ASt.; durch Wasserkühlung von aussen verhindert man ein Ansteigen der Temperatur im Kathodenraum über 18 Grad. Während der ganzen Versuchsdauer beobachtet man eine schwache Wasserstoffentwicklung. Nach beendigter Reduktion neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit gelöschtem Kalk, saugt vom ausgefällten Gips ab,

dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf 30 bis 40 ccm ein und zieht es mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse; diese wird in zehnprozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung zur Entfernung von Caffeïn mit Chloroform ausgeschüttelt. (Caffeïn ist eine schwächere Base als Desoxycaffeïn.) Nunmehr wird die wässerige Lösung alkalisch gemacht und ihr durch Ausschütteln mit Chloroform das Desoxycaffeïn entzogen, welches beim Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen Nadeln krystallisiert. Derart gewonnene Krystalle besitzen 1 Molekül Krystallwasser und schmelzen bei 118 Grad; über Schwefelsäure geben sie das Wasser ab und schmelzen dann bei 148 Grad. Wenn man das Eindampfen der vom Gips abgesaugten Lösung unterlässt, so ist das Ausschütteln langwieriger, die Ausbeute aber etwas grösser und das Desoxycaffeïn krystallisiert leichter.

Stromausbeute 75 bis 80 Proz., Stoffausbeute etwa 70 Proz. der Theorie.

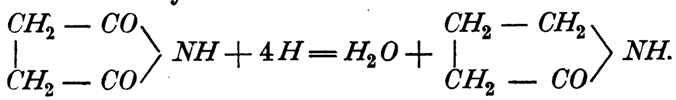
Die Reduktion des Caffeïns zu Desoxycaffeïn ist ein einzelner Fall eines allgemeinen Verfahrens; unter ähnlichen Versuchsbedingungen lassen sich auch Theobromin und andere alkylierte Xanthine zu Dihydroxypurinen reduzieren:



Desgleichen eignet sich das Verfahren für die Reduktion mancher gewöhnlicher Säureamide und Säureimide; so entsteht aus Acetanilid Äthylanilin

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + 4H = H_2O + C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

aus Succinimid Pyrrolidon:



c) Elektrochemische Oxydationsverfahren.

37. Darstellung von Jodoform.

$$CH_3 \cdot CH_2OH + 10 J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7 HJ.$$

Litteratur: K. Elbs und A. Herz, Z. Elch. 4, 113—118*. — E. Foerster und W. Meves, Z. Elch. 4, 268—272*. — Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering D. R.-P. Nr. 29771*.

Ein Becherglas enthält eine grössere Anode aus Platindrahtnetz oder Platinblech und eine kleinere, in Pergamentpapier eingehüllte Kathode aus Platinblech.

Elektrolyt: 20 g wasserfreie Soda, 20 g Jodkalium, 200 ccm Wasser, 50 ccm Alkohol von 96 Proz.

$D_A = 1$ bis 3 A. auf 100 qcm, $D_K = 4$ bis 8 A.

Während des Versuches erwärmt man den Elektrolyten auf 50 bis 70 Grad und leitet einen Strom von Kohlensäure zwischen Anode und Kathode ein; dadurch erzielt man eine annähernde Neutralisation des an der Kathode erzeugten freien Alkalis und zugleich eine ausreichende Rührung. Die richtige Stärke der Kohlensäurezufuhr erkennt man daran, dass der Elektrolyt blassgelb bis tiefgelb gefärbt ist; sollte er von freiem Jod sich bräunen, so unterbricht man den Kohlensäurestrom eine Weile.

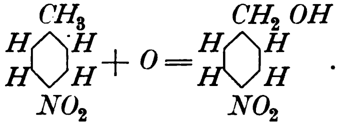
Das krystallisiert ausgeschiedene Jodoform wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Zimmerwärme getrocknet; das Filtrat ist nach Zusatz neuer Mengen Jodkalium und Alkohol wiederholt für weitere Jodoformdarstellungen verwendbar, bis es sehr grosse Mengen von Kaliumkarbonat und Jodat enthält.

Stromausbeute etwa 80 Proz.

Die obige Umsetzungsgleichung veranschaulicht die Bildung von Jodoform unter Vernachlässigung der Zwischenprodukte und Nebenreaktionen. Selbstverständlich setzt sich der Jodwasserstoff mit der vorhandenen Soda um zu Jodnatrium und Kohlensäure und das Jodnatrium wird durch den elektrischen Strom fortlaufend zur Lieferung von freiem Jod an der Anode nutzbar gemacht. Das an der Anode erzeugte Jod trifft mit

freiem Alkali, bezw. kohlensaurem Alkali von der Kathode her zusammen und bildet damit Hypojodit als Alkalisalz und als freie Säure; dieses verwandelt den Alkohol durch gleichzeitige Oxydation und Jodierung in Jodoform und Kohlensäure. Als hauptsächlichstes Nebenprodukt tritt Alkalijodat auf, welches aus den Anteilen von Hypojodit entsteht, die nicht sogleich nach ihrer Bildung mit Alkohol sich umsetzen.

38. *p*-Nitrobenzylalkohol aus *p*-Nitrotoluol.



Litteratur: K. Elbs, Z. Elch. **2**, 522—523*.

In ein Becherglas kommt ein Cylinder aus Bleiblech als Kathode zu stehen; eine Thonzelle als Anodenraum umschliesst eine möglichst grosse Anode aus Platinblech oder besser Platindrahtnetz.

Kfl.: Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,6 bis 1,7.

15 g *p*-Nitrotoluol, gelöst in 80 g Eisessig und versetzt mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 7 g Wasser.

D_A: höchstens 1,5 A. auf 100 qcm; D_K: beliebig.

Während des Versuches wird der Apparat in ein siedendes Wasserbad eingesetzt; die Ausnutzung der Anodenwirkung ist trotz der niedrigen Stromdichte unvollkommen; es entweicht ständig Sauerstoff und es muss dreimal soviel Elektrizität zugeführt werden als sich berechnet. An der Kathode entweicht kaum Wasserstoff, da er für die Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefel aufgebraucht wird.

Die dunkelbraune Anodenflüssigkeit wird mit Dampf destilliert; es geht ausser Essigsäure das unverändert gebliebene *p*-Nitrotoluol sowie etwas *p*-Nitrobenzylalkohol über, dessen Gewinnung sich nicht lohnt. Der Kolbeninhalt wird heiss durch ein doppeltes nasses Filter filtriert, das zurückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht und diese Lösungen dem ursprünglichen Filtrate beigefügt; beim Erkalten krystallisiert

roher p-Nitrobenzylalkohol in langen, gelbbraunen Nadeln aus. Der Mutterlauge wird durch Ausschütteln mit Äther ausser p-Nitrobenzylalkohol und etwas p-Nitrobenzylessigester

$$CH_3 \cdot COO\,CH_2 \cdot C_6\,H_4\,NO_2$$

eine geringe Menge einer schwerer löslichen Substanz entzogen, wohl der Äther des p-Nitrobenzylalkohols

$$NO_2\,C_6\,H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6\,H_4\,NO_2.$$

Beim Auskochen des durch Abdestillation des Äthers erhaltenen Rückstandes mit wenig Alkohol löst sich nur der p-Nitrobenzylalkohol und sein Essigester. Die Reinigung des gesamten Rohproduktes erfolgt am besten durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Im Mittel erhält man 40 Proz. der auf Nitrotoluol berechneten Menge an p-Nitrobenzylalkohol bei einer Stromausbeute von 30 Proz.

Die Bildung des p-Nitrobenzylalkohols durch anodische Oxydation von p-Nitrotoluol ist auffällig; denn es erscheint die erste Oxydationsstufe als Endprodukt, während alle sonst bekannten Oxydationsmittel p-Nitrobenzoësäure

$$NO_2 \cdot C_6\,H_4 \cdot CH_3 + 3\,O = H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH,$$

also die dritte Oxydationsstufe, liefern.

Elektrochemische Äquivalent-Tabelle.

Element	Symbol	Wertigkeit	Atomgewicht	Elektrochemisches Äquivalent für 1 ASt. in Gramm
Aluminium	*Al*	3	27,11	0,338
Antimon	*Sb*	3	119,9	1,494
Arsen	*As*	3	75,1	0,936
Blei	*Pb*	2	206,91	3,852
		4		1,926
Brom	*Br*	1	79,96	2,984
Calcium	*Ca*	2	40,01	0,746
Chlor	*Cl*	1	35,46	1,322
Chrom	*Cr*	2	52,14	0,982
		3		0,655
Eisen	*Fe*	2	56,02	1,045
		3		0,696
Fluor	*F*	1	19,1	0,716
Gold	*Au*	1	197,2	7,356
		3		2,452
Jod	*J*	1	126,86	4,747
Kadmium	*Cd*	2	112,0	2,087
Kalium	*K*	1	39,12	1,459
Kobalt	*Co*	2	59,6	1,097
		3		0,732
Kohlenstoff	*C*	4	12,0	0,112
Kupfer	*Cu*	1	63,60	2,362
		2		1,184
Lithium	*Li*	1	7,03	0,263
Magnesium	*Mg*	2	24,36	0,454
Mangan	*Mn*	2	54,94	1,022
Natrium	*Na*	1	23,05	0,860
Nickel	*Ni*	2	58,9	1,094
Phosphor	*P*	3	31,03	0,387
Platin	*Pt*	4	194,8	1,814
Quecksilber	*Hg*	1	200,3	7,470
		2		3,735
Sauerstoff	*O*	2	16,00	0,299
Schwefel	*S*	2	32,06	0,598
Silber	*Ag*	1	107,92	4,025
Silicium	*Si*	4	28,38	0,265
Stickstoff	*N*	3	14,04	0,175
Wasserstoff	*H*	1	1,008	0,0373
Wismut	*Bi*	3	208,9	1,948
Zink	*Zn*	2	65,41	1,220
Zinn	*Sn*	2	119,10	2,224
		4		1,112

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis.